Über die Einwirkung von Hypophosphit auf Kobalt- und Nickelsalze.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde einer Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät der Friedrich-Alexanders-Universität zu Erlangen

vorgelegt von

Heinrich Heckel

aus Naila (Oberfr.)

Tag der mündlichen Prüfung: 8. März 1930.

Erlangen

Druck der Buch- und Akzidenzdruckerei Höfer & Limmert
1930.

90 120

Dekan: Univ.-Prof. Dr. R. Pummerer.

Referent: Privatdozent Dr. R. Scholder.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern!

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Einleitung	5
Reduktion von Metallsalzen durch Hypophosphit zu Metall	6
Experimenteller Teil	14
Reaktionsbedingungen	14
Versuche mit Kobaltsalzlösungen	16
Untersuchung des Reaktionsproduktes	18
Versuche mit Nickelsalzlösungen	22
Darstellung des Rohproduktes	25
Trocknung	26
Ausbeute	27
Untersuchung des Reaktionsproduktes	27
Qualitativer Befund	27
Quantitative Untersuchung	29
Anhang:	
Reduktion in alkalischer Lösung	34
Einwirkung von verdünnten Säuren, Wasser und Kalilauge auf das Reaktionsprodukt	35
a) Einwirkung von wässriger Salzsäure	36
b) Einwirkung von alkoholischer Salzsäure	40
c) Einwirkung von verdünnter Essigsäure	42
d) Einwirkung von Eisessig	48
e) Einwirkung von verdünnter Salpetersäure	49
f) Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure	49
g) Einwirkung von Wasser	50
h) Einwirkung von Kalilauge	50
i) Einwirkung von Essigsäure auf Ni_2P	51
k) Einwirkung von Salzsäure auf Ni_5P_2	52
Quantitative Untersuchung des Lösungsvorganges der beschriebenen Nickelphosphide in verdünnter Salzsäure	53
Theoretische Schlußfolgerungen	63
Zusammenfassung	65

Einleitung.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war die Einwirkung von Hypophosphiten auf die Lösungen von Nickel- und Kobaltsalzen zu untersuchen. Bei Versuchen zur Darstellung von komplexen Nickeloxalathypophosphiten durch R. Scholder hatte sich ergeben, daß beim Kochen von konzentrierten Hypophosphitlösungen bei Gegenwart von Nickeloxalat eine stürmische Reaktion unter Abscheidung eines schwarzen Körpers eintrat. Bei der stark reduzierenden Wirkung der Hypophosphite konnte es sich hier nur um eine Reduktion handeln und es lag daher die Vermutung nahe, daß der schwarze Niederschlag aus elementarem Nickel besteht. Allerdings steht diese Beobachtung in einem gewissen Gegensatz zu den Angaben von A. Sieverts (Z. anorg. Chem. 64, 1909, S. 35ff.), der feststellte, daß Nickel und Kobaltsalze durch Hypophosphitlösungen nicht reduziert werden. Andererseits behauptet Wurtz (Ann. Chim. Phys. III 16, 1846, S. 198 u. 204), daß beim Erhitzen einer wässrigen Lösung von Nickelhypophosphit auf 100^0 teilweise Zersetzung unter Abscheischeidung von metallischem Nickel eintritt. Die Reduktion soll vollständig sein, wenn die feuchten Kristalle rasch auf 120^0 erhitzt werden. P. Breteau (Bull. soc. chim. IX, 1911, S. 518) versuchte auf Grund der Angaben von Wurtz durch Reduktion von Nickelsulfat mit Natriumhypophosphit elementares Nickel darzustellen. Er bekam auch beim Zusatz von 70g Natriumhypophosphit zu einer heißen Lösung von 20g Nickelsulfat in 100ccm Wasser ein schwarzes Reduktionsprodukt (bei einzelnen Versuchen als glänzenden Überzug auf dem Glas), das er ohne nähere Untersuchung für metallisches Nickel hielt. Breteau stellte weiterhin fest, daß das Reaktionsprodukt — nach seiner Ansicht Nickel — Hypophosphitlösungen zersetzt unter Abspaltung von Wasserstoff. Eine solche Wasserstoffentwicklung nach der

Gleichung: $H_3PO_2 + H_2O = H_3PO_3 + H_2$ bewirkt vor allem auch feinverteiltes Pd, außerdem noch einige andere Metalle vgl. S. 8. P. Breteau konnte zeigen, daß Nitrokörper, durch den auf diese Weise erzeugten Wasserstoff zu Aminen reduziert werden. Dies gelingt sowohl bei Gegenwart von Pd (P. Breteau, Bull. soc. chim. IX, 1911, 515) wie auch von dem auf die oben angegebene Weise dargestellten „Nickel". Im Verlaufe der vorliegenden Arbeit wurde auch der Versuch von P. Breteau wiederholt. Es zeigte sich dabei, daß man nach seinen Angaben kein reines metallisches Nickel erhält. Bei den zahlreichen von mir unter den verschiedensten Bedingungen durchgeführten Versuchen durch Reduktion von Nickel und auch Kobaltsalzen mit Hypophosphiten gelang es in keinem Falle reines Metall zu erhalten. Das schwarze Reduktionsprodukt enthält vielmehr beträchtliche Mengen Phosphor und stellt ein Gemisch verschiedener Phosphide mit Metall dar.

Reduktion von Metallsalzen durch Hypophosphit zu Metall.

Nach den Angaben der Literatur werden folgende Metalle durch Hypophosphit aus ihren Lösungen reduziert: Au, Ag, Pd, Hg, Cu, Bi. Bei Gegenwart von Pd auch Pt. Näher untersucht wurde die Reduktion von Au, Ag, Pd. und Cu durch A. Sieverts, besonders auch hinsichtlich der katalytischen Zersetzung des Hypophosphits durch die abgeschiedenen Metalle (Z. anorg. Chem. 64, 1909, 29). Bei der Einwirkung von Hypophosphiten auf Kupfersalzlösungen unter bestimmten Bedingungen entsteht nicht metallisches Kupfer, sondern der zuerst von Wurtz (Ann. Chim. Phys. III, 11, 1844, S. 250) beschriebene Kupferwasserstoff CuH. Die Existenz dieser Verbindung als eines definierten Hydrids wurde mehrfach angezweifelt, darf jedoch nach neueren Arbeiten (vgl. A. Sieverts, Z. anorg. Chem. 64, 1909, 48; A. Sieverts und A. Gotta, Ann. 453, 1927, 289 Bildungswärme des Kupferwasserstoffs; Hüttig und Brodkorb, Z. anorg. Chem. 153, 1926, 235; H. Müller und Bradley, J. chem. soc. 127, 1926, 1669) als sichergestellt gelten. Dieser Sonderfall ist insofern besonders interessant, als bei keinem andern Metall, auch nicht bei Pd, bei der Reduktion mit Hypophosphit ein definiertes Hydrid ent-

steht, sondern stets reines Metall. Allerdings ist nach A. Sieverts und F. Loeßner, Z. anorg. Chem. 76, 1912, 1 die Bildung eines Palladiumhydrids zwar nicht ausgeschlossen, aber keineswegs erwiesen. Während A. Sieverts bei der Reduktion der Metalle durch Hypophosphit vor allem darauf ausging, den Reaktionsverlauf zu klären, haben andere Autoren Untersuchungen angestellt, ob die Methode der Reduktion durch Hypophosphit zur quantitativen Bestimmung der reduzierten Metalle anwendbar ist. So F. Mawrow und W. Muthmann, Z. anorg. Chem. 11, 1896, 268 für Kupfer und dieselben Z. anorg. Chem. 13, 1897, 209 für Wismut. Sehr eingehend ist die Untersuchung von L. Moser und Th. Kittel, Z. anal. Chem. 60, 1921, 145 über die Verwendung der unterphosphorigen Säure als Reduktionsmittel für die Silberbestimmung, besonders für die Trennung des Silbers vom Blei. Bemerkenswert ist besonders die Angabe, daß das reduzierte Silber stets geringe Mengen Phosphor (0,0038—0,016%) enthält. Die Autoren sind der Ansicht, daß der Phosphor als Phosphorsäure im Silberniederschlag adsorbiert ist. Da der Nachweis von Phosphorwasserstoff negativ verlief, halten sie es für ausgeschlossen, daß der Phosphorgehalt von einem Phosphid herrührt. Dieser Schluß dürfte bei Berücksichtigung der Ergebnisse der vorliegenden Arbeit nicht berechtigt sein. In einer zweiten Mitteilung wiesen L. Moser und M. Nießner nach (Z. anal. Chem. 63, 1923, 240), daß ebenso wie Silber auch Hg, Au und Pd durch Reduktion mit unterphosphoriger Säure quantitativ bestimmt werden können. Besonders interessant ist, daß Platin bei Gegenwart von Palladium durch unterphosphorige Säure reduziert wird, während nach A. Sieverts Z. anorg. Chem. 64, 1909, 29 Platinchlorid allein durch unterphosphorige Säure nicht reduziert wird. Dies bestätigen wiederum L. Moser und M. Nießner durch den Nachweis, daß man Gold von Platin mit unterphosphoriger Säure quantitativ trennen kann, das Platin wird nicht gefällt. Die Mitfällung des Platin bei Gegenwart von Palladium ist als induzierte Reaktion anzusehen. Endlich konnten L. Moser und M. Nießner zeigen, daß eine quantitative Bestimmung des Cu und Bi mit unterphosphoriger Säure entgegen den An-

gaben von Muthmann und Mawrow l. c. nicht möglich ist. Dagegen gelingt es nach A. Sieverts Z. anorg. Chem. 64, 1909, 60 nicht, Ni-, Co- und Fe-Salze durch unterphosphorige Säure zu reduzieren. Fe_3 wird zu Fe_2 reduziert.

Endlich sei noch darauf verwiesen, daß die Reduktion mit Hypophosphit auch zur Darstellung kolloidaler Lö-Lösungen mit Erfolg Verwendung finden kann, so bei Pd, Hg, Au, Se und Te. Vgl. dazu A. Gutbier (Z. anorg. Chem. 31, 32, 42, 44).

Wässrige Hypophosphitlösungen werden durch die abgeschiedenen Metalle katalytisch zersetzt nach der Gleichung $H_3PO_2 + H_2O = H_3PO_3 + H_2$. Die eingehenden Untersuchungen A. Sieverts' zeigen, daß Palladium weitaus am stärksten katalytisch wirkt, während Au, Ag und Cu auch bei 100^0 nur langsam einwirken. Reduziertes Co und Ni, wie sie für katalytische Hydrierungen dargestellt werden, bewirken ebenfalls starke katalytische Zersetzung der wässrigen Hypophosphitlösungen. Dagegen Platinmohr bemerkenswerter Weise nicht.

Zusammenfassend ergibt sich aus den bisherigen Untersuchungen, daß, soweit überhaupt Reduktion eintritt, Metallsalzlösungen durch Hypophosphit stets zu Metall reduziert werden, mit der einzigen Ausnahme des unter bestimmten Bedingungen entstehenden Kupferwasserstoffs. Damit ständen auch die Angaben von Wurtz l. c. und Breteau l. c. im Einklang über die Reduktion von Nickelsalzen zu metallischem Nickel. Diese Angaben sind jedoch nicht zutreffend, was sich dadurch erklärt, daß die genannten Autoren, das gebildete Reduktionsprodukt nicht untersucht haben. Vielmehr zeigen die nachfolgenden Untersuchungen, daß die Reaktion bei Nickel- und Kobaltsalzen grundsätzlich anders verläuft. Es entstehen dabei, wie diese Arbeit beweist, Phosphide im Gemenge mit dem betreffenden Metall. Es sei daher im folgenden einiges über Bildung und Eigenschaften von Metallphosphiden angeführt.

Die Verbindungen des Phosphors mit Metallen, die Metallphosphide, zerfallen sowohl hinsichtlich ihrer stöchiometrischen Zusammensetzung wie auch hinsichtlich ihrer

Eigenschaften in zwei Gruppen, die vielleicht in einer gewissen Beziehung zu den beiden Modifikationen des Phosphors, der metalloiden und der metallischen stehen.

Die erste Gruppe findet man vorzugsweise bei den Phosphiden der Alkali- und Erdalkalimetalle. Diese Phosphide leiten sich vom Phosphorwasserstoff PH_3 her durch Ersatz des Wasserstoffs durch Metall. Zu der zweiten Gruppe gehört eine große Anzahl von Schwermetallphosphiden. Diese Phosphide gehören zu der großen Gruppe der intermetallischen Verbindungen. Für ihre stöchiometrische Zusammensetzung ist es charakteristisch, daß ihre Formeln vielfach nicht mehr der Wasserstoff- oder Sauerstoffwertigkeit der Elemente entsprechen, vielmehr verbindet sich der Phosphor mit den Metallen in den verschiedensten Verhältnissen. Als Beispiel seien die Zinnphosphide angeführt mit den Formeln Sn_5P_2, Sn_2P, Sn_3P, SnP, SnP_2, Sn_4P_3 und SnP_3. Die Zusammensetzung dieser Phosphide ist ähnlich mannigfaltig wie etwa die der Verbindungen zwischen Nikkel und Zinn: Ni_3Sn_2, Ni_3Sn, Ni_4Sn, um nur ein beliebiges Beispiel aus der großen Zahl der intermetallischen Verbindungen herauszugreifen. In diesen Phosphiden hat der Phosphor zweifellos rein metallischen Charakter. Dies ist besonders bemerkenswert, da die große Gruppe der Metallnitride in ihrer Zusammensetzung einen unmittelbaren genetischen Zusammenhang mit dem Ammoniak verrät.

Die Methoden zur Darstellung von Metallphosphiden sind außerordentlich mannigfaltig. Zu unterscheiden ist hier zwischen den Darstellungsmethoden, die sich höherer Temperatur bedienen (etwa Rotglut) und der Erzeugung der Metallphosphide aus wässriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur. Es seien einige Beispiele zur Darstellung der Phosphide von Schwermetallen besonders von Nickel und Kobalt angeführt. Nach A. Granger, C. r. 122, 1896, 936, 1484; C.B. 1898, 2004; lassen sich die Phosphide Fe_2P_3, Ni_2P_3, Co_2P_3, Cu_5P_2, AgP_2, Au_2P_4, Pt_2P, Pt_3P_5 und PtP durch direkte Einwirkung von Phosphordampf auf die Metalle darstellen. Ebenso erhält man durch Einwirkung von Phosphorhalogeniden auf Fe, Ni, Co, Cu, Hg bei höherer Temperatur nach A. Granger, C.R. 123, 1896, 176; C.B. 1898, II, 1004; die Phosphide Fe_4P_3, Ni_5P_2, Ni_2P, Co_2P,

CuP_2, HgP_4 und umgekehrt durch Phosphordampf auf die Chloride der Metalle CuP_2, Fe_2P_3, Ni_2P_3, Cu_2P_3, CoP, Mn_3P_2. Schließlich sei noch erwähnt, daß man Metallphosphide durch Reduktion der Phosphate mit Kohlenstoff oder Wasserstoff bei hoher Temperatur bekommen kann. Die Reduktion erfordert aber vielfach sehr hohe Temperaturen. Als Beispiel sei angeführt, daß H. Struve, J. Ber. 1860, S. 76 Phosphide von Fe, Ni und Mn darstellte, deren Einheitlichkeit jedoch fraglich erscheint. Nach George Maronneau, C. r. 130, 1900, 656 bekommt man die Phosphide Ni_2P, FeP, Co_2P, CrP in Nadeln kristallisiert durch Einwirkung von Kupferphosphid im elektrischen Ofen auf die betreffenden Metalle.

Die bei höherer Temperatur dargestellten Metallphosphide sind zumeist kristallin. Von Säuren werden sie zumeist nicht oder jedenfalls nur sehr schwer angegriffen, soweit diese Säuren nicht gleichzeitig oxydierend wirken. Sie geben daher auch mit Säuren keinen Phosphorwasserstoff.

Den bisher angeführten Methoden der Darstellung von Metallphosphiden stehen diejenigen der Darstellung der Phosphide aus Lösungen gegenüber. Da in der vorliegenden Arbeit über eine ebensolche neue Darstellungsmethode von Nickel- und Kobaltphosphiden berichtet wird, seien die bisherigen Angaben der Literatur besonders hinsichtlich der Darstellung von Nickel- und Kobaltphosphiden etwas ausführlicher wiedergegeben.

Nach R. Schenk, J. prakt. Chem. 9, 1874, 204, erhält man durch Zugabe von Nickelchloridlösung zu einer Phosphorwasserstoff entwickelnden alkalischen Tartratlösung einen schwarzen Niederschlag. Wird dieser nach Entfernung des überschüssigen Phosphors mit verdünnter Salzsäure ausgekocht, mit Wasser, Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff ausgewaschen und im CO_2-Strom bei 100^0 getrocknet, so ergibt die Analyse des Rückstands das Verhältnis Ni: P = 2,01 — 2,3:1. Die Summe der Prozente von Nickel und Phosphor ist 93,14—99,22%. Wird der Niederschlag im Wasserstoffstrom bei höherer Temperatur bis zur Sinterung der Substanz getrocknet, so ergibt die Analyse als Mittelwert 78,50% Nickel und 20,50% Phosphor, zu-

sammen 99,00% (berechnet Ni_2P 79,19% Nickel und 20,81% Phosphor). Dieses $N_{,2}P$ ist in verdünnter Salzsäure langsam löslich, leicht löslich in verdünnter Salpetersäure und Königswasser. Es ist nicht magnetisch.

A. Oppenheim, Ber. V, 1872, 979 untersuchte die Einwirkung von elementarem Phosphor in etwas Benzol gelöst auf ammoniakalische oder alkalische Lösungen von CuO, NiO, PbO, Ag_2O, CdO, SnO, ZnO. Dabei liefern Cu, Pb und Ag Metall, das unter Umständen ganz geringe Mengen Phosphor enthält. Aus Nickelsalzlösungen erhält man einen schwarzen Niederschlag mit 66,94% Nickel und 12,50% Phosphor (Mittelwert) zusammen 79,44%. Dies würde einem Verhältnis von Ni:P wie 1:0,35 entsprechen. Bemerkenswert ist noch die Angabe, daß Cd ein Phosphid liefert, das mit Salzsäure lebhaft Phosphorwasserstoff entwickelt, mit Salpetersäure explodiert; beim Glühen im Wasserstoffstrom entweicht Wasser, Phosphor, Phosphorwasserstoff, als Rückstand bleibt Cd_3P_2. Nach A. C. Christomannos Z. angew. Chem. 41, 1904, 305, erhält man bei der Einwirkung von ätherischen oder benzolischen Phosphorlösungen auf wässrige Kupfersulfatlösungen Kupferphosphide, ebenso durch Kochen von Phosphor mit Kupfersalzlösungen. Auch bei diesen Kupferphosphiden, die offenbar als Gemenge anfallen, bleibt die Summe der Prozente für Kupfer und Phosphor stets unter 100%.

O. J. Walker, J. chem. Soc. 1926, X, 1370 untersucht die Einwirkung von Phosphor auf wässrige Metallsalzlösungen, besonders auf Silber- und Kupfersalze. Es entstehen dabei schwarze Phosphide, die durch überschüssige Metallsalzlösung in Metalle übergeführt werden. Die Phosphide entstehen vermutlich auf Grund der primären Hydrolyse des Phosphors zu PH_3 und H_3PO_3. Die Überführung in Metalle erfolgt nach der Gleichung: $Me_3P + 5\,MeX + 4\,H_2O = 8\,Me + 5\,HX + H_3PO_4$ bezw. $Me_3P + 3\,MeX + 3\,H_2O = 6\,Me + 3\,HX + H_3PO_3$. Bei dieser Einwirkung des Phosphors auf wässrige Metallsalzlösungen werden in neutraler oder schwach saurer Lösung zu Metallen reduziert: Au, Pt, Pd, Ag, Hg und Cu. Nur in ammoniakalischer Lösung Pb, Ni, Tl, etwas weniger leicht Sn, Co, Cd und Zn. Die eingehendste Untersuchung über die Einwirkung von Phosphor-

phorwasserstoff auf Metallsalzlösung verdanken wir P. Kulisch, Ann. 231, 327. Aus einer ammoniakalischen Nikkelsalzlösung fällt bei dieser Reaktion ein schwarzer Niederschlag, der ein Gemenge von metallischem Nickel und Phosphid darstellt. Dieser gibt mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure nicht entzündlichen Phosphorwasserstoff. Die Analyse des Niederschlags liefert als Mittelwerte 69,72% Nickel und 10,35% Phosphor. Verhältnis Ni:P wie 1:0,28. Entsprechend gibt P. Kulisch für die Analyse des auf demselben Weg dargestellten Kobaltniederschlags 60,94% bezw. 57,93% Kobalt und 14,27% bezw. 16,53% Phosphor an. Die Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf andere Metallsalzlösungen liefert teils reines Metall, teils mehr oder weniger stark phosphorhaltige Gemische. Das auf diesem Weg erhaltene Cd-Phosphid soll bei der Zersetzung selbst entzündlichen Phosphorwasserstoff liefern. Wesentlich ist, daß, soweit Phosphide entstehen, diese bei der Behandlung mit Säuren ohne Ausnahme Phosphorwasserstoff liefern.

In neuerer Zeit wurde die Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf Metallsalzlösungen von L. Moser und A. Brukl, Z. anorg. Chem. 121, 1922, 78 und von A. Brukl, Z. anorg. Chem. 125, 1922, 252 untersucht. Dabei kam eine alkoholische Phosphorwasserstofflösung in Anwendung. Die dargestellten Phosphide von Cu, Au, Cd, Hg und Pb ergaben ohne Ausnahme mit Säuren bei der Zersetzung Phosphorwasserstoff, der im Falle des Cd_3P_2 entgegen den Angaben von Kulisch nicht selbst entzündlich ist. Bei einem Überschuß von Metallsalzlösung wird das gebildete Phosphid zu Metall reduziert. Die entstehenden Produkte werden besonders im feuchten Zustand durch Luftsauerstoff so schnell oxydiert, daß manchmal einige Minuten genügen um ihr Aussehen völlig zu verändern.

Zusammenfassend ergibt sich aus den bisherigen Untersuchungen über Phosphide der Schwermetalle, daß diese Metallphosphide in zwei völlig verschiedene Gruppen zerfallen. Werden sie bei höherer Temperatur dargestellt, so bildet das Reaktionsprodukt ein Phosphid von metallischem Aussehen, schwer angreifbar durch Salzsäure, vergleichbar den ebenfalls auf thermischem Weg dargestellten Boriden

und Siliciden, wie diese mit normalen Valenzen etwa unter Zugrundelegung des dreiwertigen Phosphors nicht formulierbar. Diese Phosphide gehören nach ihrer Entstehung und ihren Eigenschaften zweifellos zu den intermetallischen Verbindungen. Die zweite Gruppe der Schwermetallphosphide ist am einheitlichsten dadurch charakterisiert, daß diese Verbindungen mit Salzsäure Phosphorwasserstoff entwikkeln. In diesem Zusammenhang sei auch darauf verwiesen, daß die Phosphide der Alkalien, der Erdalkalien und des Aluminiums durch Salzsäure stets unter Entwicklung von Phosphorwasserstoff zersetzbar sind. Diese zweite Gruppe der Schwermetallphosphide erhält man stets aus wässriger Lösung. Sie zeichnen sich durch leichte Oxydierbarkeit aus, sodaß die Summe der Prozentzahlen für Metall und Phosphor vielfach unter 100% bleibt. Dagegen treffen wir auch hier häufig eine stöchiometrische Zusammensetzung, die eine einfache Ableitung von Phosphorwasserstoff durch Ersatz des Wasserstoffs durch Metall nicht zuläßt. Diese Phosphide lassen einen weitgehenden Vergleich mit den Nitriden und bis zu einem gewissen Grade mit den Sulfiden zu. Im folgenden wird nun eine neue Darstellungsmethode für Phosphide des Kobalt und Nickel beschrieben, die nach ihrem chemischen Verhalten eine gewisse Mittelstellung zwischen den genannten großen Gruppen einnehmen.

Experimenteller Teil.

Reaktionsbedingungen.

Versetzt man eine wässrige Lösung von Nickel- oder Kobaltsalz mit Alkalihypophosphit und erhitzt diese Lösung zum Sieden, so tritt auch bei längerem Kochen keinerlei Reaktion ein. Setzt man dagegen zu einer Nickel- oder Kobaltsalzlösung eine höchstkonzentrierte Lösung von Alkalihypophosphit und erhitzt dieses Gemisch, so tritt plötzlich eine außerordentlich starke Reaktion ein. Man beobachtet die Abscheidung eines schwarzen Niederschlags, gleichzeitig schäumt die Lösung so stark, daß das Reaktionsgemisch überfließt, falls das gewählte Reaktionsgefäß nicht mindestens das 20fache Volumen der zur Reaktion gebrachten Lösung besitzt. Gleichzeitig entweichen Ströme von Wasserstoff und diese starke Gasentwicklung bedingt ihrerseits das außerordentlich starke Schäumen. Nach einiger Zeit läßt die Wasserstoffentwicklung nach ohne jedoch völlig aufzuhören und die Flüssigkeit fällt auf das ursprüngliche Volumen zurück. Nach Beendigung der Reaktion zeigt die Lösung eine tintenschwarze Färbung, die durch den in feinster Verteilung darin suspendierten Niederschlag bedingt ist. Die Lösung selbst reagiert sehr stark sauer.

Versuche über die Eignung verschiedener Hypophosphite zur Durchführung der Reaktion haben ergeben, daß man am besten Kaliumhypophosphit verwendet. Dies erklärt sich dadurch, daß das Kaliumhypophosphit sehr viel leichter löslich ist als das Natriumsalz. Besonders bemerkenswert ist, daß Ammoniumhypophosphitlösungen auch bei stärkster Konzentration und bei langem Kochen ohne Einwirkung auf Nickel- und Kobaltsalze bleiben. Diese Beobachtung steht sicher im Zusammenhang mit der weiteren Feststellung, daß freie unterphosphorige Säure ohne jede Einwirkung ist.

Weitere Versuche, bei denen dem Reaktionsgemisch Alkali zugesetzt wurde, zeigten, daß in solcher stark alkalischer Lösung die Reaktion sehr viel leichter eintritt. Bei Zusatz von viel Alkali zum Reaktionsgemisch gelingt die Reduktion auch noch bei einer Konzentration an Hypophosphit bei der sonst die Reduktion ausbleibt. Dagegen ist der Zusatz von Ammoniak für die Reduktion ohne jeden Einfluß.

Bei Versuchen mit verschiedenen Nickel- und Kobaltsalzen ergab sich, daß es am zweckmäßigsten ist die Acetate zu verwenden. Allerdings gelingt die Reduktion auch bei Verwendung anderer leicht löslicher Salze von Nickel und Kobalt. Unter den gegebenen Bedingungen ist jedoch beim Acetat die außerordentlich starke Löslichkeit des Kaliumacetats im Hinblick auf die vorhandene starke Kaliumkonzentration besonders günstig.

Bei Durchführung der Reaktion in alkalischer Lösung ist es außerordentlich störend, daß bei Zusatz des Alkali sofort das Hydroxyd von Nickel und Kobalt ausfällt. Erhöht man anschließend die Temperatur, so tritt zwar trotzdem Reduktion ein, aber das Reaktionsprodukt enthält nach Beendigung der Reaktion nichtumgesetztes Hydroxyd. Deshalb erschien es für die Durchführung der Reaktion in alkalischer Lösung zweckmäßig eine gegen Alkali beständige Komplexverbindung des Nickel oder Kobalt zu verwenden. Am leichtesten zugänglich sind die komplexen Kobalt- und Nickelcyanide, aus deren Lösung durch Zusatz von Alkali kein Hydroxyd gefällt wird. Bei Durchführung der Versuche ergab sich das überraschende Resultat, daß diese komplexen Cyanide auch bei stärkster Konzentration an Hypophosphit und Alkali nicht in gleicher Weise reagieren (vgl. S. 17, 24).

Bei Verwendung des Nitrats tritt noch eine interessante Nebenreaktion ein, insofern der Nitratrest durch den in großer Menge entstehenden Wasserstoff zu Ammoniak reduziert wird, was ohne weiteres durch den in diesem Fall auftretenden starken Geruch nach Ammoniak erwiesen wird.

Bei der Durchführung der Reduktionsversuche wird das Reaktionsgemisch nach Beendigung der Reaktion stark mit Wasser verdünnt. Im Verlaufe einer Nacht setzt sich der

feinpulverige schwarze Niederschlag zu Boden, sodaß der größte Teil der überstehenden Flüssigkeit durch Dekantieren entfernt werden kann. Der Rest, der den schwarzen Niederschlag enthält, wird am besten durch Membranfilter abfiltriert, da der außerordentlich feine Niederschlag durch dieses restlos zurückgehalten wird. Man wäscht mit viel Wasser nach und läßt an der Luft oder im Vakuum trocknen. So erhält man ein feines dunkles Pulver, das außer dem Metall reichliche Mengen Phosphor enthält und außerdem stets wechselnde Mengen Wasser. Der Phosphor wurde als H_3PO_4 nach Oxydation durch starke Salpetersäure mit Ammonmolybdat nachgewiesen.

Versuche mit Kobaltsalzlösungen.

Während die Reduktion von Nickelsalzen auch ohne Zusatz von Alkali durch konzentrierte Kaliumhypophosphitlösungen verhältnismäßig leicht zu erreichen ist, reagieren Kobaltsalze mit Kaliumhypophosphit ohne Zusatz von Alkali nur schwer und sehr unvollständig. Alkalizusatz erleicht die Reduktion ganz bedeutend. Es wurden daher Versuche über das Optimum der Reduktion angestellt. Verwendung fanden dabei folgende Lösungen. Eine bei Zimmertemperatur gesättigte Kobaltacetatlösung, eine Lösung von 30 g KOH in 100 ccm Wasser und eine Kaliumhypophosphitlösung vom spez. Gewicht 1,432, etwa 200 g Kaliumhypophosphit in 100 ccm Wasser gelöst. Bei der Versuchsreihe wurden jeweils 2 Volumen Kaliumhypophosphitlösung und 1 Volumen Kobaltacetatlösung mit 1–3 Volumen KOH-Lösung gemischt und unter Steigerung der Temperatur zur Reaktion gebracht. Der Zusatz von Kalilauge bewirkt naturgemäß die sofortige quantitative Ausfällung des Kobalts als Hydroxyd. Aber auch dieses reagiert in der angegebenen Weise mit Hypophosphit. Die Reaktion wird umso heftiger je mehr Alkali zugesetzt ist. Die Reaktionstemperatur steigt mit dem wachsenden Zusatz von Alkali und liegt je nach den Versuchsbedingungen zwischen 60 und 90°. Als besonders günstig erwies sich das Verhältnis von 2 Volumen Kaliumhypophosphitlösung, 1 Volumen Kobaltacetatlösung und 2 Volumen KOH-Lösung.

Bemerkenswert ist, daß die Reduktion in stark alkalischer Lösung schon bei Zimmertemperatur zu erreichen ist, wenn man von vorneherein eine kleine Menge eines aus früheren Versuchen herrührenden Reaktionsproduktes zusetzt und das Gemenge 24 Stunden sich selbst überläßt.

Bei den bei höheren Temperaturen durchgeführten Reduktionen färbt sich das Gemisch kurz vor Eintritt der Reaktion stets tiefblau.

Bei den Versuchen in alkalischer Lösung ist es außerordentlich ungünstig, daß das Kobalt als ausgefälltes Hydroxyd vorliegt. Schon diese ersten Versuche wie auch spätere, bei denen mit klaren Metallsalzlösungen gearbeitet wurde, zeigten, daß das vorhandene Kobalt nie vollständig reduziert wird. So bekommt man aus alkalischen Lösungen stets ein Gemenge von Kobalthydroxyd mit dem schwarzen Reaktionsprodukt. Dieser Nachteil konnte durch Verwendung von komplexen Kobaltverbindungen vermieden werden, die in Lösung gegen Alkali beständig sind. Ungeeignet für die Reduktion sind auch die zwar alkalibeständigen Kobaltcyanide, da sich aus diesen auch bei stärkster Alkalikonzentration das Kobalt nicht reduzieren läßt. Man beobachtet lediglich starke Wasserstoffentwicklung. Dagegen waren für den vorliegenden Zweck mit Weinsäure versetzte Kobaltsalzlösungen geeignet. Diesen kann man ohne daß Fällung eintritt reichliche Mengen Alkali zusetzen. Andererseits gelingt hier noch im Gegensatz zur Cyanidlösung die Reduktion mit Hypophosphit. Für diese Versuche wurde eine bei Zimmertemperatur gesättigte Weinsäurelösung verwendet, und zwar im Volumverhältnis Weinsäure zu Kobaltacetat zu KOH zu Kaliumhypophosphit wie 1 : 1 : 6 : 2,5—3. Die Reaktionstemperatur der klaren Lösung lag bei den einzelnen Versuchen zwischen 70 und 95°. Die Reduktion ist auch hier nicht quantitativ, gibt aber trotzdem befriedigende Ausbeuten. Das Reaktionsprodukt ist feinpulverig gut filtrierbar, im Gegensatz zu dem schlecht filtrierbaren mit Kobalthydroxyd gemischten Reaktionsprodukten der oben beschriebenen Versuche. Die Reduktion aus alkalischer Tartratlösung gelingt bei gewöhnlicher Temperatur nicht, auch nicht bei Induzierung mit dem fertigen Reaktionsprodukt.

Es lag nahe, daß die Reduktion auch mit weniger konzentrierter Kaliumhypophosphitlösungen gelang, wenn man gleichzeitig die Temperatur entsprechend erhöhte. Um dies zu erreichen wurde ein Versuch im Autoklaven angesetzt. Angewandt wurden 10 g Kobaltacetat in 50 ccm Wasser und 80 g Kaliumhypophosphit in 200 ccm Wasser. Temperatur und Druck stiegen anfänglich ziemlich gleichmäßig an. Bei etwa 165° jedoch stieg der Druck sprunghaft an und erreichte bei 180° 23 Atmosphären. Der Versuch wurde daher durch Öffnen des Sicherheitsventils unterbrochen, da der Autoklav nur auf 25 Atmosphären geeicht war. Aus dem Verlauf des Druckanstiegs geht mit Sicherheit hervor, daß die Reaktion zwischen 165 und 170° sprunghaft einsetzt.

Aus dem Vorhergehenden ergibt sich, daß man zur Darstellung des Reaktionsprodukts am zweckmäßigstens so verfährt, daß man eine alkalische Tartrathypophosphitkobaltacetatlösung in den angegebenen Verhältnissen in einem großen Gefäß langsam erhitzt. Bei größeren Mengen arbeitet man zweckmäßig in einem größeren Emailletopf. Sobald die Reaktion einsetzt, was sich durch das zunehmende Auftreten von schwarzen Streifen und Flocken im Reaktionsgemisch bemerkbar macht, wird die Flamme entfernt. Die Reaktion verläuft nunmehr unter stärkster Wasserstoffentwicklung selbst zu Ende. Man verdünnt die schwarze Flüssigkeit mit viel Wasser und läßt über Nacht absitzen, dekantiert, filtriert durch ein Membranfilter und wäscht gründlich mit viel Wasser nach.

Das Reaktionsprodukt wurde entweder an der Luft getrocknet oder bei 150—200° in einem Rohr im Vakuum, nachdem das Rohr vorher mit Stickstoff gefüllt worden war.

Untersuchung des Reaktionsproduktes.

Als Reaktionsprodukt erhält man ein sehr feines schwarzes Pulver, vor allem bei der Reduktion aus alkalischer Tartratlösung. Demgegenüber zeigen die bei niedriger Temperatur ohne Tartratzusatz hergestellten Präparate einen bräunlichen Farbton und sind lange nicht so feinpulverig sondern vielmehr bröckelig. Dieses veränderte Aussehen ist zweifellos durch Beimischung von nicht reduziertem Kobalt-

hydroxyd bedingt. Bei der qualitativen Untersuchung zeigt es sich, daß die erhaltenen schwarzen Pulver stets phosphorhaltig waren. Von der Annahme ausgehend, daß man durch Reduktion von Kobaltsalzen mit Hypophosphit entsprechend der Reduktionswirkung dieser Verbindung auf andere Metallsalze reines Kobalt erhalten könnte, wurden Reduktionen unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt und der Kobaltgehalt des Reaktionsproduktes durch Analyse festgestellt. Die nachfolgende Tabelle zeigt, daß es in keinem Fall gelungen ist 100%iges Kobalt auf diesem Wege zu erhalten. Vielmehr schwankte der Kobaltgehalt der einzelnen Präparate je nach den Versuchsbedingungen beträchtlich und betrug maximal 91,76%. Die folgende Tabelle gibt einen kurzen Überblick über das Ergebnis der angestellen Versuche. In der ersten Spalte ist das Volumverhältnis der verwendeten Lösungen angegeben. Die Konzentration der einzelnen Lösungen entspricht den früher gemachten Angaben, vgl. S. 16. Die zweite Spalte enthält die Reaktionstemperatur während des Verlaufs der Reduktion. Der abnorm niedere Wert von Versuch 3 erklärt sich ohne weiteres durch den Gehalt des Reaktionsproduktes an Kobalthydroxyd. Das Kobalt wurde aus ammoniakalischer Lösung durch Elektrolyse abgeschieden nach vorheriger Auflösung in verdünnter Schwefelsäure unter Zusatz von H_2O_2.

Tabelle I:

1. 2 KH_2PO_2 : 2KOH : 1Co			86,18%
2. 2 „ : 2 „ : 1 „		62—75°	87,9 %
3. 1 „ : 2 „ : 1 „	induz.	40—55°	64,88%
4. 2½ „ : 6 „ : 1 „ : 1	$C_4O_6H_6$	—93°	89,65%
5. 2½ „ : 6 „ : 1 „ : 1	„	70—80°	91,34%
6. 3 „ : 6 „ : 1 „ : 1	„	—95°	91,07%
7. 3 „ : 6 „ : 1 „ : 1	„	80—90°	91,76%
8. 2½ „ : 6 „ : 1 „ : 1	„	70—90°	85,01%

Die weitere Untersuchung galt der Frage, in welcher Form der Phosphor in dem Reaktionsprodukt enthalten ist. Um über die Menge des enthaltenen Phosphors Aufschluß zu bekommen wurde in einigen Reaktionsprodukten der Phosphor quantitativ bestimmt. Zu diesem Zweck wurde die Substanz in verdünnter Salpetersäure gelöst. Geeignet

ist dafür jedoch nur eine stickoxydhaltige verdünnte Salpetersäure, die man am besten durch Verdünnen von konzentrierter Salpetersäure unmittelbar vor dem Gebrauch herstellt. Die Anwendung von konzentrierter Salpetersäure verbietet sich wegen der Heftigkeit der Reaktion. Bei diesem Lösen in verdünnter Salpetersäure geht jedoch nur ein Teil des Phosphors in Phosphorsäure über, während ein kleiner Teil nur bis zur phosphorigen Säure oxydiert wird. Zur quantitativen Überführung des Phosphors in Phosphorsäure ist es notwendig die stärksten Oxydationsmittel in konzentrierter Form zur Anwendung zu bringen. Man dampft daher die verdünnte salpetersaure Lösung zur Trockne ein und raucht dann mindestens zweimal mit konzentrierter Salpetersäure unter Zusatz von Permanganat, Chlorat oder Brom ab. Am besten bewährte sich die Nachoxydation mit konzentrierter Salpetersäure unter Zusatz von Brom. Nach der angegebenen Methode wurde in jedem Falle mindestens 4% Phosphor im Reaktionsprodukt gefunden, maximal 5,72%.

Nunmehr war festzustellen in welcher Form der Phosphor im Reaktionsprodukt enthalten ist. Da sämtliche Hypophosphite in Wasser ziemlich leicht löslich sind und andererseits der schwarze Niederschlag mit viel heißem Wasser ausgewaschen war, konnte der Phosphor nicht als Hypophosphit vorliegen. Weiterhin ergaben qualitative Versuche, daß das mit verdünnter Säure ausgekochte Reaktionsprodukt, das dabei nur langsam und teilweise in Lösung ging, nach gründlichem Auswaschen mindestens noch ebensoviel Phosphor enthielt wie das ursprüngliche Produkt. Daher konnte der Phosphor auch nicht als Phosphit oder Phosphat vorliegen, da das Kobaltphosphit und Phosphat in verdünnten Mineralsäuren leicht löslich ist. Somit blieb als einzige Möglichkeit, daß der Phosphor im Reaktionsprodukt in elementarer Form an das Kobalt gebunden enthalten ist. Darnach mußte das Reaktionsprodukt mindestens teilweise aus einem Kobaltphosphit bestehen. Allerdings entwickelt das Reaktionsprodukt beim Kochen mit verdünnter Säure keinen Phosphorwasserstoff.

Das trockene schwarze Pulver zeigt bemerkenswerte Eigenschaften. Es ist stark magnetisch und verglimmt beim

Erhitzen auf etwas höhere Temperatur, ist also pyrophor. Da nach den Angaben der Literatur die bisher dargestellten Kobaltphosphide nicht magnetisch sind, läßt sich der Magnetismus der mit Hypophosphit dargestellten Präparate nur dadurch erklären, daß diese wenigstens teilweise elementares Kobalt enthalten. Auf das Vorhandensein von elementarem Kobalt im Reaktionsprodukt deutet auch die Beobachtung hin, daß durch dieses H_2O_2 sehr lebhaft katalytisch zersetzt wird. Bekanntlich ist fein verteiltes elementares Nickel und auch Kobalt für die katalytische Hydrierung außerordentlich geeignet. Es wurde daher versucht mit einem der durch Reduktion mit Hypophosphit dargestellten Präparate Zimtsäure zur Hydrozimtsäure katalytisch zu hydrieren. Die Hydrierung verlief zwar verhältnismäßig langsam, es gelang aber doch den weitaus größten Teil der Zimtsäure in Hydrozimtsäure überzuführen. Auch diese Beobachtung spricht sehr deutlich für das Vorhandensein von elementarem Kobalt im Reaktionsprodukt. Demnach verläuft die reduzierende Wirkung von Hypophosphit auf Kobaltsalze nach zwei Richtungen. Einerseits wird das zweiwertige Kobalt unmittelbar zu Metall reduziert, auf der anderen Seite entsteht in einer offenbar wesentlich komplizierteren Reaktionsfolge Kobaltphosphid und das gewonnene Reaktionsprodukt besteht somit aus elementarem Kobalt und Kobaltphosphid.

Das Reaktionsprodukt löst sich in verdünnter Salzsäure, Schwefelsäure, Essigsäure nur sehr langsam und nicht ganz vollständig, leicht dagegen bei Zusatz eines Oxydationsmittels z. B. H_2O_2. In konzentrierter Salpetersäure löst es sich stürmisch unter starker Entwicklung von Stickoxyden. Bei der Behandlung mit konzentriertem Ammoniak oder konzentrierter Cyankaliumlösung geht es nur teilweise in Lösung.

Auf Grund der Darstellung konnte angenommen werden, daß die Präparate absorbierten Wasserstoff enthielten. Dies konnte qualitativ in der Weise nachgeprüft werden, daß etwa 0,5 g im Kohlensäurestrom in einem Schiffchen auf Rotglut erhitzt wurden, dabei wurden im Azotometer 34 ccm Wasserstoff erhalten. Offenbar beladt sich das Reaktionsprodukt während der stürmischen Wasserstoffentwicklung,

die bei der Reaktion stets auftritt durch Adsorption mit Wasserstoff.

Wie schon früher bemerkt wurde, beträgt die Summe von Kobalt- und Phosphorprozenten, die sich bei der Analyse der einzelnen Reaktionsprodukte ergaben, nicht 100%. Qualitativ konnte in dem lufttrocknen Präparat leicht Wasser nachgewiesen werden, jedoch ergaben quantitative Versuche, daß auch die Summe von Kobalt + Phosphor + Wasser immer noch nicht 100% betrug. Das Reaktionsprodukt mußte daher auch noch geringe Mengen Sauerstoff enthalten. Diese Erscheinung ist nicht verwunderlich, da aus den im allgemeinen Teil angeführten Literaturangaben über Kobaltphosphide, die auf nassem Wege hergestellt wurden, hervorgeht, daß diese Phosphide außerordentlich leicht, teilweise oxydiert werden und zudem meist wasserhaltig sind. In diesem Zusammenhang sei daran erinnert, daß auch das aus wässriger Lösung gefällte NiS und CuS lufttrocken immer noch Wasser enthält. Wie das Wasser gebunden ist, kann nicht ohne weiteres gesagt werden. Ebenso ist auch die partielle Oxydation der Phosphide noch nicht geklärt.

Gleichzeitig mit den Versuchen an Kobaltsalzen wurden entsprechende Versuche über die Einwirkung von Hypophosphiten auf Nickelsalze durchgeführt. Diese Versuche ergaben, daß beim Nickel die Verhältnisse wesentlich günstiger liegen. Infolgedessen wurden die Untersuchungen an Kobaltsalzen zurückgestellt und die Bearbeitung der Einwirkung von Hypophosphiten auf Nickelsalzen in Angriff genommen.

Versuche mit Nickelsalzlösungen.

Im Prinzip verläuft die Einwirkung von Hypophosphiten auf Nickelsalze in wässriger Lösung ganz entsprechend der im vorhergehenden geschilderten Reduktion von Kobaltsalzen. Allerdings zeigten schon die ersten Versuche, daß die Reduktion beim Nickel leichter vonstatten geht als beim Kobalt. Die Reduktion gelingt beim Nickel sehr gut auch ohne Zusatz von Alkali. Dagegen ist die Reduktion mit freier unterphosphoriger Säure ebensowenig durchführbar wie beim Kobalt. Vorbedingungen für das Gelingen der Re-

aktion ist auch hier, starke Konzentration und großer Überschuß an Alkalihypophosphit. Es wurde daher für die Reduktion stets das Kaliumhypophosphit verwendet, wegen seiner höheren Löslichkeit in Wasser gegenüber dem Natriumsalz. Die Reduktion kann jedoch auch mit Natriumhypophosphit durchgeführt werden. Wie sehr das Gelingen der Reaktion von einem gewissen Minimalgehalt der Lösung an Hypophosphit abhängig ist, geht aus nachfolgenden zwei Versuchen hervor. 7,3 g Nickelnitrat in 15 ccm Wasser gelöst wurden mit einer Lösung von 50 g Kaliumhypophosphit in 50 ccm Wasser versetzt. Beim Erhitzen der Lösung fand unter stürmischer Wasserstoffentwicklung Reduktion statt. Gibt man dagegen zu derselben Nickelnitratlösung eine Lösung von 30 g Kaliumhypophosphit in 30 ccm Wasser, so tritt auch bei längerem Kochen keine Reaktion ein.

Zur weiteren Untersuchung des Reaktionsproduktes war es notwendig, möglichst geeignete Versuchsbedingungen für die Darstellung größerer Mengen zu finden. Im Unterschied von Kobalt konnte festgestellt werden, daß ein starker Zusatz von Alkali die Reaktion beim Nickel lange nicht so günstig beeinflußt. Zwar kann die Reaktionstemperatur durch einen mäßigen Zusatz von Alkali bei sonst gleichen Versuchsbedingungen erniedrigt werden, doch scheint bei starkem Alkaliüberschuß die Reaktion des Hypophosphits in den Hintergrund zu treten gegenüber der bekannten, durch starkes Alkali katalytisch bedingten Reaktion: $H_3PO_2 + H_2O = H_3PO_3 + H_2$.

Die Reduktion unter Zusatz von Alkali hat aber noch den besonderen Nachteil, daß das primär entstehende Nickelhydroxyd nicht quantitativ reduziert wird. Vielmehr ist das Reaktionsprodukt stark dadurch verunreinigt. So enthielt ein über Schwefelsäure im Vakuum getrocknetes Reaktionsprodukt, das mit Zusatz von Alkali hergestellt war, nur 59,84% Nickel, während die Reaktionsprodukte aus einem Gemisch, das lediglich Nickelsalzlösung und Kaliumhypophosphit enthielt, durchschnittlich 85% Nickel aufwiesen.

Völlig unzweckmäßig ist es eine ammoniakalische Nickelsalzlösung zu verwenden, da hier die Reaktion erst eintritt, wenn der größte Teil des Ammoniaks durch Kochen ent-

fernt ist. Damit steht auch im Einklang, daß die Reduktion mit Ammoniumhypophosphit nicht gelingt. Bemerkenswert ist auch beim Nickel, daß die Reduktion der Verbindung $K_2(Ni(CN)_4)$, die zu diesem Zweck dargestellt wurde, durch Hypophosphit nicht gelingt, auch nicht bei Zusatz von Alkali. Dagegen wurde die interessante Beobachtung gemacht, daß eine wässrige alkalische Lösung von $K_2(Ni(CN)_4)$ bei Erwärmen nach Zusatz von Kaliumhypophosphit sich tiefrot färbt. Diese Farbe ist charakteristisch für den Cyankomplex des einwertigen Nickel von der Formel $K_2(Ni(CN)_3)$, vgl. Bellucci, Z. anorg. Chem. 86, 1914, S. 88. Entsprechend den Angaben von Bellucci fielen auch beim Eingießen der tiefroten Lösung in etwa 15%ige Salzsäure organgerote Flocken aus, die sich allmählich unter Gasentwicklung lösten. Nach Bellucci bestehen diese orangeroten Flocken aus NiCN. Im Unterschied von den andern Nickelsalzen wird das im Cyankomplex gebundene Nickel nur bis zur einwertigen Stufe reduziert. Die tiefrote Farbe, die für diese Reduktion charakteristisch ist, wird nur beim Zusatz von Alkali zur Reaktionslösung beobachtet.

Es ist an sich gleichgültig, welches der leichtlöslichen Nickelsalze für die Reduktion Verwendung findet. Beim Nickelnitrat tritt offenbar noch eine Nebenreaktion ein, da der Nitratrest gleichzeitig zu Ammoniak reduziert wird. Da nach den Angaben der Literatur der SO_4-Rest durch Hypophosphit zu Hyposulfit reduziert wird und infolgedessen die Möglichkeit von Nebenreaktionen mit dem Nickelsalz gegeben ist, erscheint es nicht zweckmäßig, für die Reduktion Nickelsulfat zu verwenden. Schließlich wurde wurde dem Nickelacetat wegen der außerordentlichen Löslichkeit von Kaliumacetat in Wasser der Vorzug vor allen übrigen Nickelsalzen gegeben. Diesen Vorzug besitzt das Acetat gegenüber dem sonst ebenfalls durchaus für die Reaktion geeigneten Nickelchlorid, da Kaliumchlorid in Wasser vor allem bei hohen Konzentrationen der Kaliumionen viel weniger löslich ist als Kaliumacetat.

Ähnlich wie beim Kobalt ergaben Reduktionsversuche im Autoklaven, daß man bei Steigerung der Temperatur auf 160—170° die Reduktion mit wesentlich geringeren Hypophosphitkonzentrationen erzwingen kann. So trat die Re-

aktion bei einem Versuch im Autoklaven bei etwa 165° noch ein bei der Verwendung einer Mischung von 10 g Nickelnitrat in 30 ccm Wasser und 40 g Kaliumhypophosphit in 300 ccm Wasser. Ungünstig ist bei diesen Versuchen der plötzliche Druckanstieg, der durch die starke Wasserstoffentwicklung beim Eintritt der Reaktion bedingt ist. Während in dem genannten Fall das Verhältnis der Kaliumhypophosphitkonzentration zu Wasser wie 1:8,25 ist, tritt beim Arbeiten im offenen Gefäß die Reaktion eben noch ein, wenn auf 100 g Kaliumhypophosphit 150 g Wasser kommen. Bei stärkerer Verdünnung bleibt die Reaktion auch bei Siedetemperatur aus, und setzt erst ein, wenn durch langes Kochen soviel Wasser verdampft ist, daß die oben angegebene Grenzkonzentration von Kaliumhypophosphit in der Lösung erreicht ist.

Darstellung des Rohproduktes.

Auf Grund zahlreicher Vorversuche und unter Berücksichtigung der im vorhergehenden diskutierten Gesichtspunkte wurde für die Darstellung des Reaktionsrohproduktes eine Methode ausgearbeitet, die im folgenden genau beschrieben ist. Da bei dieser Methode kein Alkali zugesetzt wird, verläuft die Reaktion, bei der ja freie Säure entsteht, vollständig in saurer Lösung.

Als Reaktionsgefäß wurde ein 4 l fassender Emailletopf verwendet. In diesem Gefäß wurden 1000 g Kaliumhypophosphit in 2000 ccm kalt gesättigter Nickelacetatlösung aufgelöst. Erst nachdem die gesamte Menge Hypophosphit gelöst war, wurde mit der Beheizung begonnen und durch ständiges Umschwenken und Bewegen des Gefäßes die Flüssigkeit in dauernder Bewegung gehalten um eine lokale Überhitzung zu vermeiden. Bei ungefähr 90° begann die Reaktion unter sehr starker Schaumbildung. Die Beheizung wurde abgestellt, das Reaktionsgefäß in ständiger Bewegung gehalten und der sich immer mehr schwarz färbende Schaum stark durchgerührt. In einigen Fällen mußte trotz des großen Reaktionsgefäßes die Reaktion durch Zugabe von etwa 1 l kaltem Wasser abgedämpft werden um ein Überschäumen zu vermeiden. War die Reaktion beendet, so wurde das Reaktionsgefäß mit Wasser aufgefüllt. Dadurch

wurde die während der Reaktion gebildete Säure stark verdünnt und ihre lösende Wirkung auf das Reduktionsproldukt abgeschwächt. Durch Zugabe von starkem KOH wurde die freie Säure weitgehend neutralisiert bis die Flüssigkeit nur noch schwach sauer reagierte. Der Inhalt des Reaktionsgefäßes wurde darauf stark durchgerührt und dadurch gleichmäßige Verteilung in der zugefügten Wassermenge erreicht. Nachdem sich der schwarze Niederschlag abgesetzt hatte, was meistens nach 2—3 Stunden der Fall war, wurde die überstehende Flüssigkeit dekantiert, schließlich wurde durch ein Membranfilter „grob" abfiltriert und mit viel kaltem und zuletzt heißem Wasser gründlich nachgewaschen.

Trocknung.

Während die Kobaltpräparate bei Temperaturen von etwa 120° an der Luft nicht mehr getrocknet werden können, da bei diesen Temperaturen die Gefahr des Verglimmens schon sehr groß ist, ergab sich, daß die Nickelpräparate in dieser Hinsicht sehr viel weniger empfindlich sind. Es ist daher ohne weiteres möglich, sie bei 110° im Trockenschrank zu trocknen. Die Trocknung bei höherer Temperatur gegenüber der Trocknung an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur hat aber lediglich den Vorzug der Zeitersparnis. Denn wie die nachfolgende Tabelle II zeigt, besteht hinsichtlich der prozentischen Zusammensetzung und der Zahl der Gesamtprozente aus Nickel und Phosphor kein Unterschied zwischen dem Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur und dem bei 110°. Schließlich wurde auch noch untersucht ob das Nachwaschen mit Alkohol und Äther und nachheriges Trocknen an der Luft irgend welchen Einfluß auf die Summe der Gesamtprozente von Nickel und Phosphor ausübt. Über diesen Versuch geben die beiden letzten Reihen der Tabelle Aufschluß. Das Präparat XI wurde nach dem Absaugen und Auswaschen mit Wasser geteilt; der eine Teil wurde unmittelbar an der Luft getrocknet (XIb), der andere vorher noch mit Alkohol und Äther gewaschen (XIa). Man sieht, daß diese verschiedene Behandlungsweise keinerlei prozentuale Unterschiede bedingt.

Ausbeute.

Da Säuren auf das Reaktionsprodukt einwirken und bei der Reaktion selbst reichliche Mengen an freier Säure entstehen, läßt sich die Ausbeute dadurch verbessern, daß man wie oben angegeben, nach dem Verdünnen mit viel Wasser nach Beendigung der Reaktion die freie Säure durch Zusatz von Alkali weitgehend abstumpft. Jedoch muß die überstehende Lösung in jedem Fall noch sauer reagieren, da die Reduktion des Nickel nicht quantitativ ist und daher durch Zusatz von überschüssigem Alkali nachträglich Nickelhydroxyd ausgefällt würde. Die Ausbeute ist daher abhängig von der mehr oder weniger starken Azidität der überstehenden Lösung und von der Zeitdauer zwischen der Reaktion selbst und der Filtration des Produkts. Die beste Ausbeute betrug 88 g lufttrocken, sie sinkt auch bei ungünstigen Verhältnissen nicht unter 70 g; im Durchschnitt kann man auf eine Ausbeute von 80 g rechnen. Da das erhaltene lufttrockene Rohprodukt wie aus den im folgenden angeführten quantitativen Bestimmungen hervorgeht durchschnittlich 85,2% Nickel enthält, sind in 80 g Ausbeute 68,2 g Nickel enthalten. Da die gewöhnlich verwendete, kalt gesättigte Nickelacetatlösung durchschnittlich 80 g Nickel auf 2000 ccm Lösung enthielt, ist ersichtlich, daß die Reduktion keineswegs quantitativ verläuft.

Untersuchung des Reaktionsproduktes.

Qualitativer Befund.

Das getrocknete Reaktionsprodukt stellt ein feines Pulver von dunkelgrauer Farbe dar. Die Nickelpräparate sind wesentlich heller als die Kobaltpräparate. Nach Auflösung in Salpetersäure erhält man mit Ammonmolybdat eine sehr starke Phosphorsäurereaktion. Da irgend eine Säure des Phosphors im Reaktionsprodukt nicht nachweisbar ist, so muß der Phosphor auch beim Nickel als Phosphid im Reaktionsprodukt vorliegen. Dies geht übrigens aus der Zahl der Gesamtprozente Nickel + Phosphor in Tabelle II hervor. Außerdem enthalten die Präparate geringe Mengen Wasser, das beim Erhitzen im Reagenzrohr entweicht. Beim Erhitzen an der Luft verglimmen die Nickelpräparate

allerdings sehr viel schwieriger als die des Kobalts. Die Präparate zeigen nach dem Verglimmen eine eigentümlich blaue Färbung an der Oberfläche. Sehr bemerkenswert ist, daß sämtliche Nickelpräparate die aus saurer Lösung hergestellt wurden, nicht magnetisch sind. Es sei aber schon hier darauf verwiesen, daß über zwei aus alkalischen Lösungen hergestellte Nickelpräparate berichtet wird, die deutlich Magnetismus aufweisen. Ebenso sind die Kobaltpräparate, die ebenfalls aus alkalischer Lösung hergestellt wurden, ohne Ausnahme magnetisch.

Auf Grund des qualitativen Befundes ergibt sich also, daß das Reaktionsprodukt aus Nickelphosphid besteht. Es soll vorläufig noch offen bleiben, ob diesem Phosphid metallisches Nickel beigemengt ist.

Verdünnte Mineralsäure und Essigsäure lösen die Nickelpräparate unter Wasserstoffentwicklung besonders beim Erwärmen und zwar quantitativ, wenn die Einwirkung sich über viele Stunden erstreckt. Die Auflösung schreitet allerdings vor allem gegen Ende sehr langsam vorwärts. Konzentrierte Schwefelsäure greift wenig an, konzentrierte Salpetersäure löst rasch unter stürmischer Entwicklung von Stickoxyden, langsam die verdünnte Säure. Zur raschen quantitativen Auflösung verwendet man zweckmäßig verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure mit Zusatz von H_2O_2 oder verdünnte Salpetersäure die unmittelbar vor der Anwendung durch Verdünnung der konzentrierten hergestellt wurde.

Cyankaliumlösung und ebenso konzentriertes Ammoniak zeigen geringe Einwirkung. Immerhin kann in der Lösung deutlich Nickel nachgewiesen werden. Schließlich sei noch darauf verwiesen daß beim Lösen in Säuren keine merklichen Mengen von Phosphorwasserstoff entstehen. Spuren von Phosphorwasserstoff lassen sich in der geschlossenen Apparatur durch Einleiten des bei der Auflösung entstehenden Gases in Ammoniummolybdatlösung eben noch nachweisen. Siehe S. 54/55.

Quantitative Untersuchung.

Zur quantitativen Bestimmung des Phosphors wurde die Substanz in verdünnter Salpetersäure gelöst und dann ebenso wie beim Kobalt angegeben, mit einem Gemisch von Brom und konzentrierter Salpetersäure behandelt. Auf diese Weise erhält man nach der Molybdatmethode sehr gut übereinstimmende Phosphorwerte, da die phosphorige Säure dabei quantitativ in Phosphorsäure übergeht. Das Nickel wurde anfänglich eletrolytisch bestimmt, später aber mit Dimethylglyoxim gefällt. Zu diesem Zweck wurde die Substanz in Salpetersäure gelöst, im Falle der eletrolytischen Bestimmung in verdünnter Schwefelsäure unter Zusatz von H_2O_2. Bei den ersten Präparaten wurde absichtlich für jede Bestimmung eine besondere Einwage gemacht. Obwohl die beiden Bestimmungsmethoden für Nickel ausgezeichnet sind, ergaben die Parallelbestimmungen aus derselben Substanz sehr schlechte Übereinstimmung. Um die Ursache dieser voneinander abweichenden Mittelwerte zu klären — beim Phosphor trat der Unterschied sehr viel weniger in Erscheinung, weil der Prozentgehalt an Phosphor sehr viel niedriger ist als der an Nickel — wurden von Präparat V zunächst 8 Bestimmungen mit Einzeleinwagen ausgeführt. Die Einwage betrug jeweils etwa 100 mg. Aus der Tabelle III über die Resultate dieser 8 Einzelbestimmungen ersieht man, daß die Nickelwerte, die nachträglich steigend angeordnet sind, zwischen 82,93% und 85,56% schwanken, also maximal um 2,63%. Dem gegenüber schwanken bei 5 Einzelbestimmungen die Phosphorwerte zwischen 11,33% und 11,89%, die maximale Differenz ist also 0,65%.

Tabelle III:

	Einwage	Ni $C_8H_{14}N_4O_4$	% Ni
1.	0,1000 g	0,4082 g	82,93%
2.	0,1000 g	0,4100 g	83,30%
3.	0,1026 g	0,4214 g	83,45%
4.	0,1084 g	0,4460 g	83,59%
5.	0,1022 g	0,4222 g	83,93%
6.	0,1024 g	0,4254 g	84,40%
7.	0,1000 g	0,4197 g	85,28%
8.	0,1000 g	0,4211 g	85,56%

Einwage	$(NH_4)_3PO_4 \cdot 12\,MoO_3$	% P
1. 0,1022 g	74,6 ccm $\frac{1}{100}$ n NAOH	11,33%
2. 0,1046 g	0,7233 g	11,42%
3. 0,1038 g	0,7338 g	11,69%
4. 0,1010 g	0,7192 g	11,77%
5. 0,1050 g	80,4 ccm $\frac{1}{100}$ n NAOH	11,89%

Als Mittelwert ergibt sich für Nickel aus den Einzelbestimmungen 84,05%, für Phosphor 11,62%.

Nunmehr wurde zweimal je 1,000 g derselben Substanz gelöst und aus jeder dieser Lösungen zwei Nickel- und zwei Phosphorbestimmungen gemacht. Die Lösungen auf 250 ccm aufgefüllt und für jede Bestimmung 25 ccm verwendet. Nachfolgend sind die gefundenen Werte zusammengestellt.

Lösung I	Ni $C_8H_{14}N_4O_4$	% Ni	$(NH_4)_3PO_4 \cdot 12\,MoO_4$	%
a)	0,4158 g	84,49%	0,6966 g	11.52%
b)	0,4166 g	84,64%	0,7063 g	11,68%
Lösung II	**Ni $C_8H_{14}N_4O_4$**	**% Ni**	**$(NH_4)_3PO_4 \cdot 12\,MoO_3$**	**%**
a)	0,4153 g	84,38%	0,7003 g	11,58%
b)	0,4162 g	84,55%	0,7051 g	11,66%

Man sieht, daß nunmehr die Parallelbestimmungen sehr gut übereinstimmen und daß der Mittelwert aus Lösung I 84,57% Nickel und 11,60% Phosphor, aus Lösung II 84,47% Nickel und 11,62% Phosphor beträgt. Die Mittelwerte der beiden Lösungen stimmen also wieder unter sich sehr gut überein. Man erhält also als Mittelwert für Nickel bei großer Einwage 84,52% und für Phosphor 11,61%. Dem steht gegenüber als Mittelwert bei Einzeleinwagen 84,05% Nickel und 11,62% Phosphor. Die Übereinstimmung ist also beim Phosphor (11,61% gegen 11,62%) ausgezeichnet, beim Nickel (84,52% gegen 84,05%) noch befriedigend.

Zur Erklärung dieser eigentümlichen Verhältnisse kann nur angenommen werden, daß das Reaktionsprodukt, wie auch aus späteren Versuchen hervorgeht, als Gemenge anzusprechen ist. Obwohl das trockene Präparat im Achatmörser sehr fein zerrieben wurde, erreicht man dadurch offenbar noch keine so vollständige Durchmischung der Bestandteile des Reaktionsproduktes, daß man bei kleiner

Einwage (100 mg) den wirklichen Durchschnittswert des Gehaltes an Nickel und Phosphor durch die Analyse findet. Anders liegt die Sache dagegen, wenn man 1 g einwägt. In diesem Falle nimmt man gewissermaßen aus dem Ganzen eine so große Probe, daß man durch die Analyse aus einer solchen Lösung den wirklichen Durchschnittswert erhält. Auf Grund dieser Feststellung wurden alle weiteren Analysen in der Weise durchgeführt, daß bei kleiner Gesamtmenge der Substanz mindestens 0,5 g, bei größeren Mengen etwa 1 g eingewogen wurde. Aus dieser Lösung wurden dann stets je zwei Parallelbestimmungen für Nickel und Phosphor gemacht.

Im Laufe der Arbeit war es notwendig, das Reaktionsprodukt immer wieder in größerer Menge nach der früher angegebenen Methode darzustellen. Dabei wurde immer wieder eine Analyse dieses Rohproduktes durchgeführt, schon um sicher zu sein, daß das Ausgangsmaterial für die weiteren Versuche jeweils identisch war. In der Tabelle II sind die Analysenergebnisse von 7 Präparaten zusammengefaßt, die alle nach derselben Methode, vgl. S. 25, dargestellt wurden. Es sei bemerkt, daß bei den ersten drei Präparaten noch Einzeleinwagen gemacht wurden und daher die angegebenen Prozente vielleicht nicht ganz so genau wie bei den übrigen Präparaten dem wirklichen Mittelwert für den Gehalt an Nickel und Phosphor im Gesamtpräparat wiedergeben.

Aus der Tabelle II geht hervor, daß die Summe der Prozente von Nickel und Phosphor stets unter 100% bleibt, im ungünstigsten Falle beträgt sie 96,12%, im besten Falle 97,97%. In allen Präparaten läßt sich qualitativ Wasser, wenn auch in geringer Menge, nachweisen. Die quantitative Bestimmung des Wassers wurde an Präparat VIII und XI durchgeführt.

Von Präparat VIII wurden 2,000 g 6½ Stunden im Hochvakuum auf 325° erhitzt, dabei trat ein Verlust von 0,0246 g ein. Unter der berechtigten Annahme, daß dieser Gewichtsverlust lediglich durch Wasserabgabe zustande kommt, ergibt sich ein Wassergehalt von 1,23%. Es wurde dann noch 3 Stunden auf schwache Rotglut erhitzt, dabei trat

ein weiterer Gewichtsverlust von 0,0046 g ein, woraus sich ein Gesamtwassergehalt von 1,46% berechnet.

Das Präparat XI gab im Hochvakuum bei 305° und mehrstündigem Erhitzen nur 0,52% Wasser ab. Es wurde dann im Hochvakuum noch weitere 7 Stunden bis 560° erhitzt ohne daß eine weitere Veränderung des Gewichtes der in einem Schiffchen befindlichen Substanz festgestellt werden konnte.

Die Entwässerungstemperaturen mußten so hoch gewählt werden, da Entwässerungsversuche am Präparat V, die ebenfalls im Vakuum durchgeführt wurden, gezeigt hatten, daß dieses Präparat, nachdem es zunächst bei 110° getrocknet worden war, zwischen 110° und 250° nur 0,2% Wasser abgegeben hatte. Dabei zeigte die qualitative Probe — der Entwässerungsversuch wurde abgebrochen — daß das Präparat beim Erhitzen im Reagenzrohr noch Wasser abgab, obwohl sich zwischen 200 und 250° kein Gewichtsverlust mehr ergeben hatte.

Der Wassergehalt kann, wie aus den beiden Entwässerungsversuchen an Präparat VIII und XI hervorgeht, ziemlich verschieden sein. Offenbar enthalten die Präparate, deren Gesamtprozente Nickel + Phosphor etwas niedriger sind, dafür etwas mehr Wasser. Irgendeine Verhältniszahl zwischen dem Gehalt von Nickel und Wasser oder Phosphor und Wasser zu errechnen, erscheint aussichtslos, da in jedem Falle die vorhandene Wassermenge zu gering ist, als daß sich ein brauchbares stöchiometrisches Verhältnis berechnen lassen könnte.

Es bleibt nun, wenn das Wasser durchschnittlich mit 0,5 bis 1,5% eingesetzt wird, noch ein ungeklärter Rest von etwa 1,5 bis 2%. Um diese Differenz gegen 100% noch zu klären, wurde eine quantitative Kaliumbestimmung an Präparat V durchgeführt. Ein gewisser Gehalt von Kalium konnte nämlich wegen des sehr hohen Gehaltes der Reaktionslösung an Kalium vermutet werden. Tatsächlich ergab sich ein Gehalt dieses Präparates an Kalium von 0,59%. Der nunmehr zu 100% noch fehlende Rest muß Sauerstoff sein. Dabei muß es offen bleiben, ob etwa eine geringe Oxydation des Produktes vorliegt oder ob die geringe Menge Kalium in Form eines Kaliumsalzes einer Sauer-

Tabelle II

Art des Trocknens	No. des Präparates	Angew. Mengen	Gefunden $NiC_8H_{14}N_4O_4$	% Ni	Angew. Mengen
lufttrocken	II	0,1592 g	0,1338 g elektrolyt.	84,05%	0,2542 g
		0,1594 g	0,1382 g elektrolyt.	86,7%	
		0,1041 g	0,4382 g	85,52%	
Mittelwert				85,42%	
lufttrocken	III	0,1268 g	0,5316 g	85,18%	0,1168 g
		0,1034 g	0,4352 g	85,51%	0,1052 g
Mittelwerrt				85,35%	
110°	IV	0,1016 g	0,4262 g	85,22%	0,1142 g
		0,1014 g	0,4272 g	85,58%	0,1116 g
					0,1004 g
					0,1016 g
Mittelwert				85,40%	
100°	V	vgl. Tabelle III		84,51%	
115°	VI	1,0000 g zu 250 ccm gelöst	0,4180 g	84,92%	25 ccm
		je 26 ccm	0,4180 g	84,92%	25 ccm
Mittelwert				84,92%	
110°	VIII	0,8000 g zu 250 ccm gelöst	0,3322 g	84,34%	25 ccm
		je 25 ccm	0,3316 g	84,21%	25 ccm
Mittelwert				84,28%	
H_2O Alkohol Aether, gew. lufttrocken	XI a	1,0000 g zu 250 ccm gelöst	0,4218 g	85,70%	25 ccm
		je 25 ccm	0,4228 g	85,90%	25 ccm
Mittelwert				85,80%	
H_2O gewaschen lufttrocken	XI b	0,5268 g zu 100 ccm gelöst	0,4436 g	85,54%	20 ccm
		je 20 ccm	0,4442 g	85,66%	20 ccm
Mittelwert				85,60%	

stoffsäure des Phosphors im Präparat enthalten ist. Die Differenz ist jedoch zu gering, als daß sie für die Gesamtbeurteilung des Präparates von besonderer Bedeutung wäre.

Aus den quantitativen Bestimmungen ergibt sich, daß in dem bei der Einwirkung von Hypophosphit auf Nickelsalze entstehenden Reaktionsprodukten das Verhältnis Nickel: Phosphor zwischen 1:0,24 und 1:0,27 schwankt. Es liegt die Vermutung nahe, daß das Reaktionsprodukt ein Phosphid von der Formel Ni_4P ist. Allerdings sind die Abweichungen von dem theoretisch geforderten Verhältnis 1:0,25 doch so groß, daß es sich höchstens darum handeln könnte, daß in einem an sich vorhandenen Gemisch die Verbindung Ni_4P vorherrscht. Gegen das Vorhandensein dieser Verbindung spricht vor allem der Befund von N. Konstantinoff Z. B. 1908, 2, 1673, der auf Grund der thermischen Analyse feststellte, daß nur die Phosphide Ni_3P, Ni_5P_2 und Ni_2P als sicher nachgewiesen werden können. Im folgenden wird gezeigt werden, daß aus dem Reaktionsprodukt die beiden Verbindungen Ni_2P und Ni_5P_2 isoliert werden können. Auf Grund dieses Befundes erhebt sich die Frage in welcher Form das über das Verhältnis Ni:P wie 2,5:1 überschießende Nickel vorliegt, da das Rohprodukt auf 1 Phosphor etwa 4 Nickel enthält. Man könnte daran denken, daß dieses Nickel, also die Differenz zwischen Ni_5P_2 und Ni_4P, als elementares Nickel vorhanden ist. Man müßte dann aber wohl mit Sicherheit einen wenn auch schwachen Magnetismus des Reaktionsproduktes feststellen können. Tatsächlich ist dieses jedoch völlig unmagnetisch. In diesem Zusammenhang sei darauf verwiesen, daß ein aus alkalischer Lösung hergestelltes Produkt, vgl. S. 34, deutlichen Magnetismus aufwies, ebenso wie alle Kobaltpräparate, die ja ebenfalls aus alkalischer Lösung gewonnen werden. Aus diesen Überlegungen heraus, kommt man zu dem Schluß, daß das aus saurer Lösung dargestellte Reaktionsprodukt ein Gemenge verschiedener Phosphide darstellt, elementares Nickel höchstens in sehr geringer Menge enthält und daß darin ein Phosphid enthalten sein muß von der Formel Ni_xP. Über die Größe von x läßt sich nur sagen, daß x mindestens gleich 4 sein muß, sehr wahrscheinlich aber größer ist. Als weiteren Beweis gegen das Vorliegen eines

definierten Phosphides Ni_4P und für die Auffassung des Reaktionsproduktes als eines Gemisches mehrerer Nickelphosphide sprechen auch die bei der Analyse gemachten eigentümlichen Erfahrungen, die auf Seite 29 eingehend beschrieben wurden.

Anhang.

Reduktion in alkalischer Lösung.

Während die aus alkalischer Lösung hergestellten Kobaltpräparate stets magnetisch waren und daraus auf einen gewissen Gehalt an metallischem Kobalt geschlossen werden konnte, zeigten die aus saurer Lösung hergestellten Nickelpräparate keine Spur von Magnetismus. Es bestand die Möglichkeit, daß die Nickelpräparate bei der Herstellung aus alkalischer Lösung ebenfalls Magnetismus aufwiesen. Zur Prüfung dieser Frage wurden zunächst 50 g KOH in 50 ccm Wasser gelöst und in die auf 100^0 erhitzte Lösung 50 ccm einer an Nickelacetat und Kaliumhypophosphit kalt gesättigten Lösung tropfenweise unter ständigem Umrühren zugegeben. Die Reaktion war außerordentlich lebhaft. Nach Verdünnen mit Wasser wurde die durch das feinverteilte Reaktionsprodukt wie Tinte gefärbte Flüssigkeit einige Zeit stehen gelassen. Nachdem sich der Niederschlag abgesetzt hatte, wurde filtriert und gut ausgewaschen. Der tiefschwarze Niederschlag wurde auf Ton über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet. Das trockne Pulver war magnetisch und beim schwachen Erhitzen pyrophor. Die katalytische Zersetzung des Wasserstoffperoxyds war sehr viel stärker als bei dem aus saurer Lösung hergestellten Reaktionsprodukt, das nur geringe katalytische Wirkung auf Wasserstoffperoxyd besitzt. Die Analyse ergab als Mittelwert von 2 Bestimmungen 59,84% Nickel. Der Gehalt an Phosphor wurde nicht quantitativ bestimmt, da der verhältnismäßig niedere Nickelwert auf einen Gehalt des Präparates an Nickelhydroxyd hinwies. Äußerlich war von einer solchen Beimischung allerdings nichts zu erkennen.

In einem zweiten Versuch wurde nunmehr eine alkalische mit Seignettesalz versetzte Nickelacetatlösung zur Reduktion gebracht. 850 ccm kalt gesättigte Nickelacetatlösung wurden mit 510 g Seignettesalz und 610 g KOH versetzt. Zu dieser Lösung wurde 440 g festes Kaliumhypophosphit zugegeben und nunmehr die Lösung erwärmt. Nach Beendigung der sehr lebhaften Reaktion war die Flüssigkeit noch stark grün gefärbt und reagierte noch deutlich alkalisch. Das in bekannter Weise gewonnene trockne Präparat war schwach magnetisch. Die Analyse ergab (Mittelwert aus zwei Bestimmungen) 81,56% Nickel, 8,33% Phosphor, 4,73% H_2O. Gesamtprozente Nickel + Phosphor + Wasser = 94,62%. Verhältnis Ni:P wie 1:0,19.

Vergleicht man die Reduktion in alkalischer und saurer Lösung miteinander, so ergibt sich als wesentlichster Unterschied, daß das alkalische Reaktionsprodukt magnetisch ist, also elementares Nickel enthält. Der Magnetismus ist nach der bei 400° im Hochvakuum durchgeführten Entwässerung wesentlich stärker als bei dem bei Zimmertemperatur im Vakuum getrockneten Präparat. Mit der Tatsache, daß dieses Präparat elementares Nickel enthält, stimmt überein, daß sich das bei der sauren Reduktion gefundene Verhältnis Ni:P = 1:0,26 zugunsten eines höheren Nickelgehaltes verschiebt, gefunden 1:0,19. Endlich fällt auf, daß der Sauerstoffgehalt des alkalisch reduzierten Produktes wesentlich höher ist als beim Rohprodukt aus saurer Lösung. Das Reaktionsprodukt aus alkalischer Lösung wurde nicht weiter untersucht, alle folgenden Versuche beziehen sich auf das Rohprodukt aus saurer Lösung.

Einwirkung von verdünnten Säuren auf das Reaktionsprodukt.

Da das Reaktionsprodukt in verdünnten Säuren, wenn auch langsam, so doch vollständig löslich ist, wurde zunächst untersucht, ob das im Rohprodukt vorliegende Verhältnis Ni:P = 4:1 bei einer teilweisen Auflösung erhalten bleibt bezw. in welcher Weise sich dieses Verhältnis ändert. Da das Reaktionsprodukt ein Gemenge verschiedener Phosphide war, bestand die Möglichkeit einer Trennung dieser

Phosphide auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit in Säuren durchzuführen. Zu diesem Zweck wurden Versuche mit verdünnter Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure und Essigsäure angestellt.

a) Einwirkung von wässriger Salzsäure.

Zur allgemeinen Orientierung wurde zunächst je 1 g des Präparates IV mit dem Verhältnis Ni:P wie 1:0,249 mit 50 ccm 5,25%iger bezw. 17%iger Salzsäure 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Dabei ergab sich, daß die verdünntere Salzsäure stärker lösend wirkte. Nach 2 Stunden blieb ein Rückstand von 0,107 g, während bei dem Versuch mit der 17%igen Salzsäure der Rückstand 0,3106 g betrug. Das Verhältnis von Ni:P im Rückstand war 1:0,54 bezw. 1:0,53. Aus diesen beiden Vorversuchen ergab sich also, daß das Verhältnis von Nickel zu Phosphor im Rückstand wesentlich verschieden war von dem im Ausgangsmaterial. Auf Grund dieser Vorversuche erschien außerdem die Verwendung einer stärkeren, weniger schnell auflösenden Salzsäure geeigneter um ohne allzu großen Aufwand vom Ausgangsmaterial den ganzen Vorgang der Säureeinwirkung untersuchen zu können. Die weiteren Versuche wurden mit 20%iger Salzsäure spez. Gewicht 1,100 durchgeführt.

33,64 g von Präparat VI mit 84,92% Nickel und 12,11% Phosphor, Verhältnis Ni:P = 1:0,270; wurden am Rückflußkühler mit 500 ccm Salzsäure gekocht. Der ungelöste Rückstand wurde abfiltriert, mit Wasser sorgfältig ausgewaschen und an der Luft getrocknet. Er betrug 3,30 g. Zur Analyse wurde 1,0000 g in verdünnter Salpetersäure gelöst und diese Lösung zu 250 ccm aufgefüllt. Je 25 ccm wurden für jede Nickel- bezw. Phosphorbestimmung abpipettiert.

Gefunden: $NiC_8H_{11}N_1O_1$	% Nickel	$(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$	% P
0,3378 g	68,63%	1,1044 g	18,26%
0,3386 g	68,79%	1,1062 g	18,29%
Mittelwert:	68,71%		18,28%

% Ni + P = 86,99%

Verhältnis Ni : P = 1:0,503.

Zur Feststellung ob das gefundene Verhältnis, das der Verbindung Ni_2P entsprechen würde, beim weiteren Auskochen des Rückstandes konstant blieb, wurden 2 g dieses Rückstandes mit dem Verhältnis Ni : P = 1 : 0,503 eine halbe Stunde gekocht. Der verbleibende Rückstand betrug 1,18 g. 0,5000 g wurden zur Analyse zu 250 ccm gelöst und dann je 50 ccm für Nickel- und Phosphorbestimmung verwendet.

Gefunden: $NiC_8H_{14}N_4O_4$	% Nickel	$(NH_4)_3PO_4 \cdot 12\,MoO_3$	% P
0,3520 g	71,52 %	0,5766 g	19,07 %
0,3492 g	70,95 %	—	—
Mittelwert:	71,24 %		19,07 %

% Ni + P = 90,31 %

Verhältnis Ni : P = 1 : 0,508.

Demnach ergibt sich, daß beim Auskochen des Reaktionsproduktes mit Salzsäure, falls dies lang genug fortgesetzt wird, ein Rückstand von konstanter Zusammensetzung bleibt, der der Verbindung Ni_2P entspricht.

Zur Sicherstellung dieses Befundes wurden 35 g aus einem nach der Standardmethode dargestellten Präparat mit dem Verhätnis Ni : P wie 1 : 0,26 eine Stunde mit 500 ccm Salzsäure am Rückflußkühler gekocht. Der lufttrockne Rückstand betrug 8,2 g. Zur Analyse wurden 1,0000 g zu 250 ccm gelöst und dann je 25 ccm verwendet.

Gefunden: $NiC_8H_{14}N_4O_4$	% Nickel	$(NH_4)_3PO_4 \cdot 12\,MoO_3$	% P
0,3464 g	70,38 %	1,3332 g	18,74 %
0,3466 g	70,42 %	1,1345 g	18,76 %
Mittelwert:	70,40 %		18,75 %

% Ni + P = 89,15 %

Verhältnis Ni : P = 1 : 0,504.

Dieser Parallelversuch beweist, daß man tatsächlich auf dem angegebenen Wege zu einem definierten Produkt von der Formel Ni_2P kommt. Gleichzeitig sieht man, daß es nicht notwendig ist das Rohprodukt bis auf 10 % seines ursprünglichen Gewichtes herunterzukochen wie es bei dem ersten Versuch geschehen war.

In einem dritten Versuch wurden 80 g des feuchten Rohproduktes erst mit 500 ccm Salzsäure 2 Stunden ausgekocht. Der verbleibende Rest von 7 g wurde noch einmal mit 100 ccm Salzsäure gekocht, sodaß schließlich von den

angewendeten 80 g Ausgangsmaterial nur 2,5 g ungelöst blieben. Dann wurden 0,4252 g zu 100 ccm gelöst und je 20 ccm zu einer Bestimmung verwendet.

Gefunden: $NiC_8H_{14}N_4O_4$	% Nickel	$(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$	% P
0,3164 g	75,59 %	1,0293 g	20,02 %
0,3156 g	75,40 %	1,0492 g	20,40 %
Mittelwert:	75,50 %		20,21 %

% Ni + P = 95,71 %

Verhältnis Ni : P = 1 : 0,506.

Durch diese Versuche ist sichergestellt, daß man durch Behandlung des Rohproduktes mit Salzsäure Ni_2P erhält. Allerdings ist die Summe der Prozente Ni + P wesentlich unter 100 %. Diese Tatsache erklärt sich zunächst dadurch, daß sämtliche Präparate noch wasserhaltig sind. Außerdem kam in Frage, ob nicht eine partielle Oxydation eingetreten war, die Präparate also sauerstoffhaltig waren, so wie es die Literatur vielfach für aus wässriger Lösung erhaltene Phosphide angibt. Vgl. Seite 10 ff. Es wurde daher erneut Ausgangsmaterial dargestellt, unter Kohlensäure abfiltriert und das feuchte Präparat sofort im CO_2-Strom mit Salzsäure ausgekocht. Der Rückstand wurde bei 375° im Hochvakuum getrocknet. Von diesem getrockneten Präparat wurden 0,800 g zu 250 ccm gelöst und je 25 ccm zu einer Bestimmung verwendet. Dabei zeigte sich, daß dieses bei höherer Temperatur getrocknete Ni_2P sich nur schwer und nicht ganz vollständig in Königswasser löst. Dadurch erklärt sich wohl auch, daß das gefundene Verhältnis Ni : P über das erwartete 1 : 0,50 hinausgeht.

Gefunden: $NiC_8H_{14}N_4O_4$	% Nickel	$(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$	% P
0,2908 g	73,85 %	0,9850 g	20,65 %
0,2910 g	73,90 %	0,9792 g	20,44 %
Mittelwert:	73,88 %		20,55 %

% Ni + P = 94,43 %

Verhältnis Ni : P = 1 : 0,526.

Dieser Versuch beweist, daß die zu 100 fehlenden Prozente nicht lediglich auf Rechnung des Wassers zu setzen sind, sondern daß das auf diesem Weg gewonnene Ni_2P offenbar Sauerstoff enthält, also partiell oxydiert ist und zwar scheint dieser Sauerstoff aus einer Zersetzung des

Wassers zu stammen, da ja bei dem vorliegenden Versuch in Co_2-Atmosphäre gearbeitet wurde. Offenbar aber ist der Wasser- und Sauerstoffgehalt ziemlich schwankend, wie die verschiedenen Prozentsummen aus Nickel und Phosphor bei einzelnen Versuchen zeigen. Es wird also während der Auskochung sowohl Wasser wie Sauerstoff vom Rückstand aufgenommen, letzterer vermutlich aus der Zersetzung von Wasser stammend, denn es muß daran erinnert werden, daß das Rohprodukt stets mindestens 96% Ni + P enthält. Demgegenüber ist die Summe der Prozente aus Nickel und Phosphor für die durch Auskochung mit Salzsäure dargestellten Ni_2P Präparate ziemlich schwankend, der niederste Wert, der gefunden wurde, war 86,99%, der höchste 95,71%, durchschnittlich etwa 90%. Jedenfalls war der Wert stets niedriger als beim Rohprodukt. Besonders bemerkenswert ist in dieser Hinsicht ein Versuch, bei dem das Ausgangsmaterial 97,03% Ni + P enthielt. Nachdem dieses zu $^9/_{10}$ in Salzsäure gelöst war, wurde in dem Rückstand das Verhältnis Ni : P = : 0,503 und gleichzeitig als Summe der Prozente Ni + P = 86,99% gefunden. Von diesem Ni_2P wurden 2 g erneut mit Salzsäure behandelt. Rückstand 1,18 g, Verhältnis Ni : P = 1 : 0,508. Summe der Prozente Ni + P = 90,31%.

Bemerkenswert ist endlich noch ein Versuch über die Einwirkung von Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur. 5 g des Präparates XI mit 85,06% Nickel und 12,81% Phosphor wurden 4 Tage lang mit 100 ccm 20%iger Salzsäure stehen gelassen. Der Rückstand von 2,3 g enthielt 75,62% Nickel. Der Rückstand blieb weitere 4 Tage mit 100 ccm Salzsäure stehen und betrug darnach noch 1,4 g mit einem Gehalt von 74,37% Nickel. Nach weiterer 4 tägiger Behandlung mit Salzsäure waren nur noch 0,7144 g übrig, die zur Analyse zu 100 ccm gelöst wurden. Für jede Bestimmung wurden 20 ccm verwendet.

Gefunden: $NiC_8H_{14}N_4O_4$	% Nickel	$(NH_4)_3PO_4 \cdot 12\,MoO_3$	% P
0,5222 g	74,26%	1,8404 g	21,21%
0,5214 g	74,14%	1,8770 g	21,72%
Mittelwert:	74,20%		21,47%

% Ni + P = 95,67%

Verhältnis Ni : P = 1 : 0,548.

An diesem Versuch ist interessant, daß bei Einwirkung kalter Salzsäure offenbar nur sehr wenig Sauerstoff durch das Phosphid aufgenommen wird. Den gefundenen 95,67% Ni + P im Endprodukt stehen 97,78% Ni + P im Ausgangsmaterial gegenüber. Eigentümlich ist, daß die Verhältniszahl Ni:P für P = 0,55 ist, d. h. über 0,50 hinausgeht und zwar im stärkeren Maße als durch analytische Fehler erklärt werden könnte. Es bleibt hier nur die Annahme übrig, daß das Rohprodukt noch ein Phosphid enthält, das noch phosphorreicher ist als Ni_2P. Offenbar aber nur in sehr geringer Menge. In der Literatur ist auch ein Phosphid Ni_3P_2 mit dem Verhältnis Ni:P = 1:0,66 beschrieben. Es sei noch erwähnt, daß die einzelnen Produkte dieses Versuchs jeweils mit Alkohol und Äther gewaschen wurden und dann lufttrocken analysiert wurden.

b) Einwirkung von alkoholischer Salzsäure.

Aus den im vorhergehenden beschriebenen Versuchen geht hervor, daß durch Einwirkung von wässriger Salzsäure auf das Rohprodukt verhältnismäßig leicht zu einem Rückstand mit dem definierten Verhältnis Ni:P = 1:0,5 also zu einem Phosphid Ni_2P gelangt werden kann. Dieses Phosphid ist aber insofern nicht rein, als es nicht nur Wasser enthält, sondern auch mehr oder weniger Sauerstoff, also partiell oxydiert ist. Die Behandlung mit Salzsäure unter Ausschluß von Luft führt ebensowenig zu einem 100%igen nicht oxydiertem Ni_2P. Der während der Auskochung aufgenommene Sauerstoff stammt also offenbar aus dem Wasser. Deshalb wurden Versuche angestellt über die Einwirkung von alkoholischer Salzsäure, also unter möglichstem Ausschluß des Wassers. Der zur Bereitung der alkoholischen Salzsäure verwendete Alkohol wurde mehrmals durch Kochen mit Ätzkalk abdestilliert unter Ausschluß der Luftfeuchtigkeit. Ebenso wurde das eingeleitete Salzsäuregas mit konzentrierter Schwefelsäure scharf getrocknet.

Versuch.

10 g des Präparates XI (% Ni + P = 97,97%) wurden mit alkoholischer Salzsäure 40 Minuten am Rückflußkühler ge-

kocht. Das Präparat löste sich ziemlich lebhaft. Der Rückstand, der mit alkoholischer Salzsäure, absolutem Alkohol und Äther gewaschen war, betrug 5 g. Die Analyse ergab ein Verhältnis von Ni:P = 1:0,46; Ni + P = 96,42%. Beim Trocknen im Hochvakuum etwa 6½ Stunden bei 400° wurde ein Gewichtsverlust von 0,9% festgestellt.

In einem zweiten Versuch wurden 10 g desselben Präparates 1½ Stunden mit 500 ccm alkoholischer Salzsäure gekocht und der Rückstand, der etwa 5 g betrug, weitere 3 Stunden mit 500 ccm alkoholischer Salzsäure behandelt. Der mit Alkohol und Äther gewaschene Rest betrug lufttrocken 3½ g. Zur Analyse wurden 0,5358 g zu 100 ccm gelöst und für jede Bestimmung 20 ccm verwendet.

Gefunden: $NiC_8H_{14}N_4O_4$	% Nickel	$(NH_4)_3PO_4 \cdot 12\,MoO_3$	% P
0,4048 g	76,75%	1,3320 g	20,56%
0,4052 g	76,83%	1,3364 g	20,62%
Mittelwert:	76,79%		20,59%

% Ni + P = 97,38%

Verhältnis Ni : P = 1:0,507.

Das Präparat wurde 6½ Stunden im Hochvakuum bei 350—440° gehalten und verlor dabei 0,4%.

Dieser letzte Versuch beweist, daß man durch Behandlung mit alkoholischer Salzsäure eine nachträgliche Oxydation während der Auskochung vermeiden kann, daß es dagegen nicht gelingt, den offenbar von der Darstellung des Rohproduktes in geringer Menge vorhandenen Sauerstoff nachträglich zu entfernen. Den im Rohprodukt vorhandenen Gesamtprozenten von 97,97% stehen die 97,38% im definierten Ni_2P gegenüber. Wesentlich an diesem Versuch ist jedoch vor allem, daß die Summe der Prozente von Ni + P so hoch ist, daß der zu 100 fehlende Rest, selbst wenn er ausschließlich Sauerstoff wäre, was sicher nicht der Fall ist, kein diskutierbares stöchiometrisches Verhältnis für Nickel oder Phosphor liefert. Daraus kann auch die Berechtigung abgeleitet werden die wesentlich sauerstoffreicheren Ni_2P-Präparate, die man mit wässriger Salzsäure erhält, ebenfalls als wirkliche Phosphide anzusprechen, die aber bei der Behandlung mit Säure teilweise Oxydation erlitten haben.

Schließlich wurde noch geprüft, ob das mit alkoholischer Salzsäure erhaltene Ni_2P mit 97,38 % Ni + P bei der Behandlung mit wässriger Salzsäure das Verhältnis nicht ändert und ob es dabei noch Oxydation erleidet. Es wurden daher 1 g dieses Präparates dreimal mit 20%iger wässriger Salzsäure kurz gekocht. Der verbleibende Rückstand von 0,5772 g wurde zu 100 ccm gelöst und davon je 20 ccm zur Analyse verwendet.

Gefunden: $NiC_8H_{14}N_4O_4$	% Nickel	$(NH_4)_3PO_4 \cdot 12\,MoO_3$	% P
0,4298 g	75,64 %	1,4216 g	20,36 %
0,4294 g	75,57 %	1,4282 g	20,46 %
Mittelwert:	75,61 %		20,41 %

Verhältnis Ni : P = 1 : 0,51.

% Ni + P = 96,02 %

Man sieht daraus, daß das Verhältnis sich nicht geändert hat, dagegen ist die Summe von Ni + P um 1,36 % niedriger. Dies deutet auf eine allerdings geringe Oxydation hin bei der nachträglichen Behandlung mit wässriger Salzsäure. Daß die Oxydation nicht größer ist, erklärt sich ohne weiteres durch die kurze Dauer der Behandlung.

In welcher Form der Sauerstoff in den mit wässriger Salzsäure dargestellten Produkten mit dem Verhältnis Ni : P = 1 : 0,5 gebunden ist, kann nicht gesagt werden. Sicher ist nur, daß er nicht als Nickelsalz einer Phosphorsauerstoffsäure vorliegen kann, da sämtliche bisher bekannten derartigen Nickelsalze in Salzsäure leicht löslich sind.

c) Einwirkung von verdünnter Essigsäure.

Es war interessant zu untersuchen, ob andere Säuren als Salzsäure bei längerer Einwirkung ebenfalls zu Ni_2P als Endprodukt führen würden. Es wurden daher zunächst Auskochversuche mit Essigsäure gemacht und zwar hatte sich bei Vorversuchen gezeigt, daß man zweckmäßig eine Essigsäurekonzentration anwendet, wie man sie beim Vermengen von 100 ccm Eisessig mit 300 ccm Wasser erhält (spez. Gewicht 1,035). Alle weiteren Versuche wurden mit Essigsäure von dieserKonzentration angestellt.

Zur Orientierung wurde zunächst 1 g mit 100 ccm Essigsäure 17 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Der lufttrockne Rückstand betrug 0,1482 g und ergab das Verhältnis Ni : P = 1 : 0,40. Eine Wiederholung mit 1,5 g bei 25 stündigem Kochen ergab einen Rückstand von 0,22 g.

Analyse des Rückstandes: 0,0800 g gaben 0,2970 g $NiC_8H_{14}N_4O_4$ = 60,3 mg Nickel = 75,43% Ni.

0,0882 g verbrauchten 90,5 ccm $\frac{1}{100}$ NaOH = 14,06 mg Phosphor = 15,94% P.

Analyse des Filtrates: (angewendet je 25 ccm von 250 ccm) 0,5500 g $NiC_8H_{14}N_4O_4$ = 1,1174 g Ni im Gesamtfiltrat.

85,2 ccm $\frac{1}{100}$ n NaOH = 132,4 mg Phosphor.

Filtrat + Rückstand:

Ni : 1284,3 mg P : 167,5 mg

Berechnet aus der Analyse des Rohproduktes Ni : 1281,0 mg, P : 167,2 mg.

Verhältnis im Rückstand Ni : P = 1 : 0,399.
Verhältnis im Filtrat Ni : P = 1 : 0,224.
Prozente Ni + P im Rückstand: 91,37%.

Die gefundenen und berechneten Werte sind in bester Übereinstimmung. Wichtig ist der quantitative Nachweis, daß kein Phosphor als Phosphorwasserstoff entweicht oder jedenfalls so wenig, daß die Differenz in die analytische Fehlergrenze fällt.

Zur genauen Festlegung der Verhältnisse wurde ein größerer Auskochversuch angesetzt und zwar derart, daß nach jeder der 4 aufeinanderfolgenden Auskochungen sowohl der Rückstand wie das Filtrat hinsichtlich des Verhältnisses Ni : P analysiert wurde.

1. 15,00 g Rohprodukt (Präparat V) mit 84,51% Ni und 11,61% P zusammen 96,12%; Ni : P = 1 : 0,260; wurden mit 500 ccm Essigsäure 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Rückstand bei 80—90° getrocknet: 11,0950 g.

Analyse des Rückstandes:

Einwage	$NiC_8H_{14}N_4O_4$	% Ni
0,1024 g	0,3882 g	77,02%
0,1022 g	0,3874 g	77,01%
Mittelwert		77,02%

Einwage	$(NH_4)_3PO_4 \cdot 12\,MoO_3$	% P
0,1040 g	0,9418 g	14,98 %
0,1016 g	0,9295 g	15,13 %
Mittelwert		15,06 %

% Ni + P = 92,08 %
Ni : P = 1 : 0,370

Analyse des Filtrates:

Das gesamte Filtrat wurde zu 1000 ccm aufgefüllt, dann 25 ccm für die Ni-Bestimmung und 100 ccm für die P-Bestimmung verwendet.

Ni: 0,4882 g $NiC_8H_{14}H_4O_4$ = 3,9667 g Ni in 1000 ccm
0,4916 g „ = 3,9952 g Ni in 1000 ccm
Mittelwert: 3,9809 g Ni im Gesamtfiltrat.

P: 0,3088 g $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12\,MoO_3$ = 0,0511 g P im Gesamtfiltrat.

Im angewandten Rohprodukt enthalten:	12,6760 g Ni	1,7415 g P
Im Gesamtrückstand:	8,5430 g Ni	1,6720 g P
„ Gesamtfiltrat:	3,9809 g Ni	0,0511 g P
Rückstand + Filtrat:	12,5239 g Ni	1,7231 g P

Aus der Analyse ergibt sich, daß von den insgesamt angewandten 12,6760 g Ni 0,1521 g Ni nicht wieder gefunden wurden, entsprechend von 1,7415 g P 0,0184 g P d. h. der prozentuale Verlust an Ni beträgt 1,23 %, an P = 1,06 %. Aus dieser Gegenüberstellung geht hervor, daß dieser Verlust durch Fehler der Analyse zu erklären ist und nicht etwa im Falle des Phosphors durch Entstehung von Phosphorwasserstoff. Wesentlich interessanter ist, daß bei dieser ersten Auskochung, bei der immerhin 25 % des Ausgangsmaterials in Lösung gingen, das Verhältnis Ni:P im Filtrat 1:0,025 beträgt d. h. daß bei dieser ersten Einwirkung der Säure fast ausschließlich Ni und im Verhältnis dazu nur sehr wenig Phosphor in Lösung geht. Dadurch erklärt sich auch, daß bei dieser ersten Auskochung das Verhältnis Ni:P im Rückstand auf 1:0,370 sich erhöht gegenüber 1:0,260 im Ausgangsmaterial.

II. 9,5280 g des unter I erhaltenen Rückstandes wurden 3 Stunden mit 500 ccm Essigsäure gekocht. Rückstand: 6,7252 g. Die Analyse des Rückstandes ergab das Verhältnis

Ni:P = 1:0,388. Die absoluten Prozente anzugeben ist infolge eines analytischen Fehlers nicht möglich, ebensowenig konnte die Analyse wiederholt werden, da dieser Rückstand bereits weiter verarbeitet war.

Analyse des Filtrats:

25 ccm des zu 1000 ccm aufgefüllten Filtrats ergaben:

0,2632 g $NiC_8H_{14}N_4O_4$ = 2,1390 g Ni im Gesamtfiltrat
0,2618 g „ = 2,1214 g Ni im Gesamtfiltrat.

100 ccm gaben

2,0250 g $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12\,MoO_3$ = 0,3349 g P im Gesamtfiltrat.

Mittelwert: Ni = 2,1302 g P = 0,3349 g

Ni : P = 1 : 0,297.

Wie man sieht gehen bei der zweiten Auskochung schon beträchtliche Mengen Phosphor in Lösung, während sich der Rückstand in seinem Verhältnis Ni : P gegenüber dem Rückstand I nur wenig nach oben verändert hat.

III. 3,4952 g vom Rückstand II wurden 1 Stunde mit 500 ccm Essigsäure gekocht. Rückstand 2,4914 g.

Analyse des Rückstandes: 0,8000 g zu 250 ccm gelöst, davon für jede Bestimmung 25 ccm verwendet.

Gefunden:	$NiC_8H_{14}N_4O_4$	% Ni
	0,3044 g	77,31 %
	0,3032 g	77,00 %
	$(NH_4)_3PO_4 \cdot 12\,MoO_3$	% P
	0,7736 g	15,99 %
	0,7820 g	16,16 %
Mittelwert:	Ni = 77,16 %	P = 16,08 %.

% Ni + P = 94,24 %

Verhältnis Ni : P = 1 : 0,394.

Analyse des Filtrates: Filtrat zu 1000 ccm aufgefüllt, davon je 100 ccm zu jeder Bestimmung.

Gefunden:	$NiC_8H_{14}N_4O_4$	g Ni im Gesamtfiltrat
	0,3744 g	0,7607 g Ni
	0,3760 g	0,7639 g
	$(NH_4)_3PO_4 \cdot 12\,MoO_3$	g P im Gesamtfiltrat
	0,9236 g	0,1527 g
	0,9262 g	0,1532 g
Mittelwert:	Ni = 0,7623 g	P = 0,1530 g

Verhältnis Ni : P = 1 : 0,380.

Die dritte Auskochung zeigt, daß das Verhältnis im Rückstand sich dem erwarteten Grenzwert 1 : 0,40 für Ni : P sehr stark nähert, entsprechend ist auch das Verhältnis im Filtrat, nahe bei 1 : 0,40 d. h. bei dieser dritten Auskochung gehen in der Hauptsache Ni_5P_2 in Lösung.

IV. 1,6240 g Rückstand III wurden mit 100 ccm Essigsäure 1 Stunde gekocht. Rückstand 1,2800 g.

Analyse des Rückstandes:

0,1048 g gaben 0,3982 g $NiC_8H_{14}N_4O_4$ = 77,20 %
0,1082 g „ 1,0734 g $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12\,MoO_3$ = 16,41 %
0,0980 g „ 0,9544 g „ „ = 16,10 %.

Mittelwert für P = 16,26 %
% Ni + P = 93,46 %
Verhältnis Ni : P = 1 : 0,398.

Analyse des Filtrats: Zu 250 ccm aufgefüllt, dann je 50 ccm verwendet 0,2530 g $NiC_8H_{14}N_4O_4$ = 0,2570 g Ni im Gesamtfiltrat; 0,6207 g $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12\,MoO_3$ = 0,0513 g Phosphor im Gesamtfiltrat. Verhältnis Ni : P = 1 : 0,378.

Die Übereinstimmung der Analyse ist vorzüglich; wie die nachfolgende Zusammenstellung zeigt aus der auch gleichzeitig hervorgeht, daß auch bei dieser letzten Auskochung kein Phosphor als Phosphorwasserstoff entweicht.

1,6240 g Rückstand III enthalten:

1,6240 g Rückstand enthalten	1,2531 g Ni	0,2611 g P
Gefunden im Rückstand IV:	0,9889 g Ni	0,2102 g P
„ „ Filtrat:	0,2570 g Ni	0,0513 g P
Zusammen:	1,2459 g Ni	0,2615 g P
Differenz:	— 0,0072 g Ni	+ 0,0004 g P

Zusammenfassend geht aus dieser Versuchsreihe hervor, daß bei der Einwirkung von Essigsäure zunächst sehr viel Nickel aus dem Rohprodukt herausgelöst wird. Der Rückstand liefert schon nach der zweiten Auskochung das Verhältnis Ni : P = 1 : 0,388. Dieses entspricht fast schon innerhalb der Fehlergrenze der definierten Verbindung Ni_5P_2. Bei den beiden nächstfolgenden Auskochungen verbessert sich das Verhältnis noch etwas, sodaß man schließlich bei der vierten Auskochung zu dem Verhältnis 1 : 0,398 kommt, d. h. dem theoretischen Wert für das Verhältnis Ni : P in

Verbindung Ni_5P_2. Wesentlich ist dabei die sehr geringe Änderung des Verhältnisses vom Rückstand IV gegenüber dem Rückstand III (1:0,394). Diese Änderung liegt schon halb der analytischen Fehlergrenze. Man gelangt also bei der Auskochung mit verdünnter Essigsäure zu einer reinen Verbindung nämlich dem Phosphid Ni_5P_2.

Allerdings enthält auch dieses ähnlich wie das Ni_2P bei der Salzsäurekochung Wasser und Sauerstoff, denn die Gesamtprozente Ni + P sind nach der dritten Kochung 94,24%, nach der vierten 93,46%.

Ein abgekürzter Parallelversuch, bei dem 15 g dreimal hintereinander mit je 500 ccm Essigsäure jeweils drei Stunden ausgekocht wurden, bestätigte das obige Resultat. Der letzte Rückstand betrug 3,9 g. Zur Analyse wurde 1 g zu 250 ccm gelöst und für jede Bestimmung 25 ccm verwendet.

Gefunden: 0,3768 g $NiC_8H_{14}N_4O_4$ 76,55% Ni
0,3773 g „ 76,64% Ni
0,9642 g $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12\,MoO_3$ 15,97% P
0,9704 g „ „ 16,05% P
Mittelwert: Ni = 76,60% P = 16,01%
Verhältnis Ni : P = 1 : 0,396
% Ni + P = 92,61%.

Wie man sieht ist das Verhältnis Ni : P wiederum 1 : 0,4.

Ein letzter Versuch mit größerer Menge (50 g) angestellt führten nach mehreren länger dauernden Auskochungen mit Essigsäure zu demselben Ergebnis. Der Rückstand betrug am Ende 7 g. Zur Analyse wurden 1,000 g zu 250 ccm gelöst, davon je 25 ccm für eine Bestimmung genommen.

Gefunden: 0,3538 g $NiC_8H_{14}N_4O_4$ 71,88%
0,3542 g „ 71,96%
0,8942 g $(ZH_4)_3PO_4 \cdot 12\,MoO_3$ 14,78% P
0,9019 g „ „ 14,92% P
Mittelwert: Ni = 71,92% P = 14,85%
% Ni + P = 86,77%
Verhältnis Ni : P = 1 : 0,39.

Bemerkenswert ist hier der relativ niedere Wert der Gesamtprozente Ni + P. Diese Erscheinung findet wohl ihre Erklärung dadurch, daß bei der großen angewandten Menge die gesamte Versuchsdauer wesentlich verlängert war und

daher auch die Möglichkeit zur Oxydation größer als bei den mit kleinen Mengen angestellten Versuchen.

d) Einwirkung von Eisessig.

Ähnlich wie bei der unter b) beschriebenen Einwirkung alkoholischer Salzsäure wurde auch bei der Auskochung mit Essigsäure der Versuch gemacht wasserfrei zu arbeiten. Zu diesem Zweck wurde reiner 100%iger Eisessig verwendet, der durch Ausfrieren von Wasser weitgehend befreit war. Das Ziel war auch hier die Darstellung eines möglichst hochprozentigen Ni_5P_2 mit einem möglichst geringen Gehalt an Sauerstoff und Wasser.

10 g Rohprodukt XIb (85,60% Ni, 12,18% P zusammen 97,78% Ni + P; Ni : P = 1 : 0,269) wurden mit 300 ccm Eisessig 10 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Da der Eisessig nur sehr schlecht löste, wurde weitere 8 Stunden mit 200 ccm Eisessig gekocht. Der so erhaltene Rückstand von 7 g wurde weitere 25 Stunden mit Eisessig gekocht, wobei mehrmals der Eisessig dekantiert und durch neuen ersetzt wurde. Rückstand 5 g.

Analyse: 0,4692 g zu 100 ccm gelöst, davon je 20 ccm verwendet.

Gefunden: 0,3710 g $NiC_8H_{14}N_4O_4$ 80,32% Ni
0,3700 g „ 80,11% Ni
0,9806 g $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12\,MoO_3$ 17,28% P
0,9750 g „ „ 17,15% P

Mittelwert: 80,22% Ni; 17,22% P
% Ni + P = 97,44
Verhältnis Ni : P = 1 : 0,406.

Aus der Analyse geht hervor, daß man auch mit Eisessig zu dem definierten Phosphid Ni_5P_2 gelangt und daß man durch Ausschluß des Wassers die Oxydation während des Kochens und die Wasseraufnahme weitgehend verhindern kann. Dabei ist zu berücksichtigen, daß die Summa der Prozente Ni + P im Endprodukt Ni_5P_2 nur 0,34% unter dem Wert der für das Ausgangsmaterial gefunden wurde, liegt. Das Ergebnis dieses Versuches deckt sich also vollständig mit dem Befund bei Ni_2P, wenn mit alkoholischer Salzsäure gearbeitet wird. Gleichzeitig ist damit der end-

gültige Beweis geliefert, daß man durch Einwirkung von Essigsäure auf das Rohprodukt das Nickelphosphid Ni_5P_2 erhält.

e) Einwirkung von verdünnter Salpetersäure

Es wurde geprüft, ob man bei Einwirkung von verdünnter Salpetersäure schließlich ebenfalls zu einem definierten Phosphid als Rückstand kommt. Zu diesem Zweck wurden 25 g Rohprodukt Präparat X, von der üblichen Zusammensetzung 15 Minuten mit 500 ccm 9,85%iger Salpetersäure gekocht. Die Auflösung ging sehr schnell, sodaß der Rückstand nur noch 1 g betrug. Zur Analyse wurden 0,3766 g des Rückstandes zu 250 ccm gelöst und für jede Bestimmung 50 ccm verwendet.

Gefunden: 0,2728 g $NiC_8H_{14}N_4O_4$ 73,61% Ni
0,2718 g „ 73,34% Ni
0,6582 g $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12\,MoO_3$ 14,45% P
0,6770 g „ „ 14,87% P
Mittelwert: Ni = 73,48%; P = 14,66%.
% Ni + P = 88,14%
Verhältnis Ni : P = 1 : 0,377.

Obwohl der Rückstand nur noch 1 g betrug, zeigt er doch kein definiertes Verhältnis. Es ergibt sich also, daß man durch Behandlung mit verdünnter Salpetersäure nicht zu einem einheitlichen Phosphid gelangen kann. Allerdings liegt die gefundene Verhältniszahl relativ nahe bei dem Verhältnis 1 : 0,4. Dieses wird jedoch bei der Behandlung mit Essigsäure wesentlich exakter erreicht, wobei gleichzeitig ein sehr viel größerer Rückstand mit der genauen Verhältniszahl übrig bleibt. Interessant ist endlich, daß trotz der kurzen Einwirkungsdauer von 15 Minuten die Summe der Prozente Ni + P ziemlich niedrig ist. Das Reaktionsprodukt wurde also offenbar gleichzeitig ziemlich stark oxydiert.

f) Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure.

Schließlich wurde auch noch ein Versuch mit verdünnter Schwefelsäure angesetzt. 40 g Rohprodukt wurden mit 500 ccm 10%iger Schwefelsäure spez. Gew. 1,067 zwei Stunden am Rückflußkühler gekocht. Diese Schwefelsäure löste wesentlich rascher als 20%ige Salzsäure. Als Rückstand

blieben nur 2 g. Zur Analyse wurden 0,8000 g zu 250 ccm gelöst und je 25 ccm für jede Bestimmung verwendet.

Gefunden: 0,2814 g $NiC_8H_{14}N_4O_4$ 71,46% Ni
0,2810 g „ 71,36% Ni
0,7926 g $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$ 16,37% P
0,7965 g „ „ 16,46% P
Mittelwert: 71,41% Ni, 16,42% P
% Ni + P = 87,93%
Verhältnis Ni : P = 1 : 0,435.

Es ergibt sich also, daß auch die Einwirkung von 10%iger Schwefelsäure nicht zu einem definierten Phosphid als Rückstand führt. Nach dem gefundenen Verhältnis kann man annehmen, daß ein Gemenge von Ni_5P_2 und Ni_2P übrig bleibt. Die Oxydation während der Kochung ist auch in diesem Falle ziemlich stark.

g) Einwirkung von Wasser.

Es war immerhin möglich, daß auch beim Kochen mit Wasser das Rohprodukt eine gewisse Veränderung erleidet. Um dies zu prüfen wurden 10 g des Präparates VIII (84,28% Ni; 11,92% P; Ni + P = 96,20%; Ni : P = 1 : 0,268); 3 Tage mit 500 ccm Wasser am Rückflußkühler gekocht. Von dem getrockneten Rückstand wurden 0,8000 g zu 250 ccm gelöst und für jede Bestimmung 25 ccm verwendet.

Gefunden: 0,3273 g $NiC_8H_{14}N_4O_4$ 83,12% Ni
0,3280 g „ 83,30% Ni
0,5456 g $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$ 11,28% P
0,5296 g „ „ 10,95% P
Mittelwert: Ni = 83,21%; P = 11,12%.
% Ni + P = 94,33%.
Verhältnis Ni : P = 1 : 0,252.

Beim Kochen mit Wasser ändert sich also das Rohprodukt nur ganz wenig. Immerhin wird die Verhältniszahl für Phosphor etwas kleiner, ebenso die Zahl der Gesamtprozente. In Übereinstimmung damit ist, daß Phosphor im Filtrat nachweisbar war, Ni dagegen auch nicht in Spuren.

h) Einwirkung von Kalilauge.

Das beim Kochen mit Wasser erhaltene Ergebnis findet man bei der Behandlung mit verdünnter Kalilauge in ver-

stärktem Maße wieder. 0,5 g vom Präparat XIa (85,80% Ni; 12,17% P; Ni + P = 97,97%; Ni : P = 1 : 0,269) wurden 3 Stunden mit 50 ccm 25%iger Kalilauge am Rückflußkühler gekocht. Im Filtrat war kein Nickel nachweisbar, dagegen geringe Mengen Phosphor.

Analyse: 0,1104 g gaben 0,4740 g $NiC_8N_{14}N_4O_4$ 87,38% Ni
0,1462 g gaben 0,9434 g $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12\,MoO_3$ 10,67% P
% Ni + P = 98,05%
Verhältnis Ni : P = 1 : 0,231.

Bei der Einwirkung von Kalilauge geht also etwas Phosphor in Lösung, Nickel dagegen nicht.

Sehr eigentümlich war die Form des erhaltenen Rückstandes. Dieser hatte sich zu kleinen gleichmäßigen Kugeln von etwa 0,5 mm Durchmesser zusammengestellt, die am besten mit feinen Schrotkörnern verglichen werden können.

i) Einwirkung von Essigsäure auf Ni_2P.

Nachdem sich ergeben hatte, daß man durch längere Behandlung des Rohproduktes mit Salzsäure zu dem Phosphid Ni_2P gelangt, mit Essigsäure dagegen zu Ni_5P_2 wurde untersucht, ob Ni_2P sich bei der Behandlung mit Essigsäure irgendwie ändert. Es wurde daher zunächst durch Behandlung des Rohproduktes mit Salzsäure Ni_2P hergestellt (70,45% Ni; 18,75% P; Ni + P = 89,15%; Ni : P = 1 : 0,504). Davon wurden 7 g mit verdünnter Essigsäure spez. Gew. 1,035 1¾ Stunden am Rückflußkühler gekocht. Der Rückstand betrug 5 g. Zur Analyse wurden 1,0000 g zu 250 ccm gelöst und für jede Bestimmung 50 ccm genommen.

Gefunden: 0,3428 g $NiC_8H_{11}N_1O_1$ 69,65% Ni
0,3418 g „ 69,44% Ni
1,1228 g $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12\,MoO_3$ 18,56% P
1,1112 g „ „ 18,38% P
Mittelwert: Ni = 69,55%; P = 18,47%
% Ni + P = 88,02%
Verhältnis Ni : P = 1 : 0,502.

Bei der Behandlung von Ni_2P mit Essigsäure bleibt das Verhältnis Ni : P = 1 : 0,5 innerhalb der analytischen Fehlergrenze konstant.

k) Einwirkung von Salzsäure auf Ni_5P_2.

10 g vom Rohprodukt XIb mit 97,78% Ni + P wurden mehrmals mit Essigsäure am Rückflußkühler gekocht, bis schließlich nur ein Rest von 3,5 g übrig blieb. Dieser wurde mit Alkohol und Äther gewaschen und an der Luft getrocknet. Bei der Analyse wurde gefunden, 79,80% Ni, 16,46% P (Mittelwerte aus je zwei Bestimmungen) Ni + P = 96,26%; Verhältnis Ni : P = 1 : 0,390.

3 g dieses Phosphides Ni_5P_2 wurden nunmehr mit 50 ccm 20%iger Salzsäure kurze Zeit gekocht. Der Rest betrug 1,6 g. Zur Analyse wurden 0,4146 g zu 100 ccm gelöst und für jede Bestimmung 20 ccm verwendet.

Gefunden: 0,3124 g $NiC_8H_{14}N_4O_4$ 76,54% Ni
0,3128 g „ 76,64% Ni
1,0004 g $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$ 19,95% P
0,9914 g „ „ 19,77% P
Mittelwert: Ni = 76,60%, P = 19,86%.
% Ni + P = 96,64%.
Verhältnis Ni : P = 1 : 0,490.

Von diesem Rückstand mit dem Verhältnis 1 : 0,49 wurden 0,64 g erneut mit 20%iger Salzsäure gekocht. Als Rest verblieben 0,3930 g. Diese wurden zu 100 ccm gelöst und je 25 ccm für die Bestimmung von Nickel und Phosphor verwendet.

Gefunden: 0,3632 g $NiC_8H_{14}N_4O_4$ 74,95% Ni
1,2006 g $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$ 20,16% P.
Ni + P = 95,15%
Verhältnis Ni : P = 1 : 0,508.

Das Ergebnis dieser Versuchsreihe ist außerordentlich interessant. Es beweist, daß man durch Einwirkung von Salzsäure auf das mit Essigsäure aus dem Rohprodukt erhaltene Phosphid Ni_5P_2 dieses zu dem Phosphid Ni_2P abbauen kann. Die analytischen Zahlen beweisen, daß dieser Abbau nicht etwa so vor sich geht, daß aus dem Ni_5P_2 lediglich ½ Ni herausgelöst würde. Vielmehr geht schon bei der ersten Einwirkung der Salzsäure auch Phosphor mit in Lösung und man könnte daran denken, daß die Salzsäure eine Spaltung des Ni_5P_2 bewirkt nach der Gleichung:

$Ni_5P_2 = Ni_3P + Ni_2P$. Voraussetzung für diese Betrachtungsweise ist, daß Ni_3P durch Salzsäure wesentlich leichter gelöst wird als Ni_2P. Es sei darauf verwiesen, daß bei der ersten Auskochung von 3 g 1,6 g übrig blieben, also etwa die Hälfte und gleichzeitig das Verhältnis Ni : P = 1 : 0,5 nicht ganz erreicht wird. Ob diese Erklärung dem wirklichen Vorgang gerecht wird, kann natürlich nicht mit Sicherheit behauptet werden. Die zweite Einwirkung der Salzsäure weist auch in diesem Falle die Konstanz des Verhältnisses Ni : P wie 1 : 0,5 innerhalb der Versuchsfehler nach. Auffallend ist, daß die Summa der Prozente Ni + P bei allen Auskochungen in dieser Versuchsreihe reihe verhältnismäßig hoch ist, nämlich nie unter 95%.

Quantitative Untersuchung des Lösungsvorgangs der beschriebenen Nickelphosphide in verdünnter Salzsäure.

Aus den in der Einleitung zusammengestellten Angaben der Literatur über Phosphide geht hervor, daß die bisher bekannten Phosphide in zwei Gruppen zerfallen. Man erhält einerseits Metallphosphide auf thermischem Weg, sei es durch Zusammenschmelzen der Komponenten oder auch durch andere Methoden, aber stets unter Anwendung hoher Temperatur. Die dabei resultierenden Phosphide der Schwermetalle sind in Säuren unlöslich, soweit diese nicht gleichzeitig oxydierend wirken können. Andererseits erhält man Schwermetallphosphide durch Einwirkung von Phosphorwasserstoff oder auch Phosphor in Lösung auf Schwermetallsalze. Diese Phosphide werden durch Salzsäure zersetzt unter gleichzeitiger Entstehung von Phosphorwasserstoff, sind also zweifellos als echte Derivate des Phosphorwasserstoffs anzusehen, obgleich ihre stöchiometrische Zusammensetzung dies nicht immer erkennen läßt.

Die in der vorliegenden Arbeit beschriebene neue Darstellungsmethode für Phosphide von Nickel und Kobalt liefert, wie die eingehenden Untersuchungen der Nickelphosphide zeigen, zwar Phosphide, deren stöchiometrische Zusammensetzung übereinstimmt mit den bisher beschriebenen Nickelphosphiden. Man erhält nämlich Ni_2P und Ni_5P_2

durch Zusammenschmelzen der Komponenten oder durch Einwirkung von Phosphorhalogeniden auf elementares Nickel. Ni_2P außerdem durch Fällung von Nickelsalzen in Lösung mit Phosphorwasserstoff. Dieses Ni_2P gibt bei der Behandlung mit Salzsäure wieder Phosphorwasserstoff.

Demgegenüber sind die nach der neuen Methode dargestellten Phosphide zwar in verdünnter Salzsäure löslich, jedoch kann bei ihrer Lösung keine Entwicklung von Phosphorwasserstoff in merklicher Menge festgestellt werden. Demnach stehen die Phosphide, die durch Reduktion mit Hypophosphit dargestellt werden, in ihren Eigenschaften zwischen den säureunlöslichen Phosphiden und dem mit Salzsäure Phosphorwasserstoff entwickelnden Ni_2P.

Um diese Verhältnisse ganz klar zu stellen wurde die Auflösung der Phosphide in verdünnter Salzsäure quantitativ untersucht und zwar in der Weise, daß einerseits die salzsaure Lösung nach Beendigung der Auflösung aufgearbeitet wurde, andererseits der bei der Auflösung der Präparate entstehende Wasserstoff quantitativ bestimmt wurde. Da kein Phosphorwasserstoff bei der Auflösung entsteht, dagegen reichliche Mengen Wasserstoff und ferner in der salzsauren Lösung nachher phosphorige Säure nachweisbar ist, so war zu erwarten, daß die Auflösung im Falle des Ni_2P (und natürlich analog beim Ni_5P_2) nach folgender Gleichung vor sich ging:

$$Ni_2P + 7\,HCl = 2\,NiCl_2 + PCl_3 + 3\tfrac{1}{2}\,H_2$$
$$PCl_3 + 3\,H_2O = P(OH)_3 + 3\,HCl$$
$$\overline{Ni_2P + 4\,HCl + 3\,H_2O = 2\,NiCl_2 + H_3PO_3 + 3\tfrac{1}{2}\,H_2}$$

Zunächst wurden 0,5050 g vom Präparat XI a (Rohprodukt) mit 12,17% Phosphor in 20%iger Salzsäure in einer geschlossenen Apparatur unter Durchleiten von CO_2 gelöst. Das entweichende Gas wurde durch Ammonmolybdatlösung geleitet. Nach Angaben der Literatur wird eine solche Lösung schon durch geringe Spuren von Phosphorwasserstoff blau gefärbt. Die Auflösung geht auch in der Siedehitze gegen Ende außerordentlich langsam vor sich. Erst nach etwa 6stündigem Kochen war die gesamte Einwage aufgelöst. Dabei ist es vor allem schwierig die letzten schwarzen Teilchen in Lösung zu bekommen. Fast während der ganzen

Versuchsdauer wurde auch nicht die geringste Bläuung der vorgelegten Ammonmolybdatlösung beobachtet, erst ganz gegen Ende der Auflösung trat eine sehr schwache Blaufärbung ein. Dieser qualitativen Beobachtung entspricht auch der quantitative Befund. Durch Analyse der salzsauren Lösung wurde festgestellt, daß in 25 ccm der zu 50 ccm aufgefüllten Lösung 0,3662 g $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12\,MoO_3 = 60{,}5$ mg P in der Gesamtlösung enthalten waren, gegenüber 61,4 mg P, die theoretisch auf Grund der Analyse des verwendeten Rohproduktes zu erwarten waren, allerdings unter der Voraussetzung, daß kein Phosphor als Phosphorwasserstoff bei der Auflösung verloren geht.

Ein ähnliches Resultat lieferte der zweite Versuch, der mit dem höchstprozentigen Ni_2P (76,79% Ni, 20,59% P, % Ni + P = 97,38%) angestellt wurde. 0,1988 g wurden in Salzsäure völlig gelöst. In der Lösung wurden 39,5 mg Phosphor (in 20 ccm der zu 100 aufgefüllten Lösung 0,4774 g $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12\,MoO_3$) durch Analyse gefunden. Berechnet sind aus dem Prozentgehalt des verwendeten Ni_2P an Phosphor 40,9 mg.

Bei einem zweiten Versuch mit Ni_2P wurden 0,1936 g desselben Präparates (20,59% Phosphor) angewandt. Die salzsaure Lösung wurde zu 100 ccm aufgefüllt und je 25 ccm zur Analyse verwendet. Gefunden wurden 0,5997 g und 0,5994 g $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12\,MoO_3$ entsprechend 39,7 mg und 39,7 mg Phosphor in der gesamten Lösung. Berechnet sind 39,9 mg P. Bei diesem Versuch wurde auch der entwickelte Wasserstoff bestimmt. Siehe Seite 59.

Aus diesen drei Versuchen geht hervor, daß nur ein ganz geringer Teil des im Phosphid vorhandenen Phosphors in der salzsauren Lösung nicht mehr aufgefunden wird, sondern als Phosphorwasserstoff entwich und daher bei der Analyse nicht wieder gefunden wurde. Nunmehr mußte festgestellt werden, in welcher Form der Phosphor in der salzsauren Lösung nach der Auflösung vorliegt. Die qualitative Prüfung ergab, daß in der Lösung als einzige Säure des Phosphors phosphorige Säure vorhanden war, entsprechend der oben angegebenen Gleichung.

Zur quantitativen Feststellung wurden 0,5004 g des Rohproduktes XI a in 50 ccm 20%iger Salzsäure unter Durch-

leiten von CO_2 (Rückflußkühler) völlig gelöst. Die Auflösung dauerte etwa 7 Stunden. Die Lösung wurde zu 250 ccm aufgefüllt und dann je 25 ccm zur Bestimmung des Gesamtphosphors in der Lösung verwendet.

Gefunden: 0,3238 g $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12\,MoO_3$ = 53,5 mg P
0,3250 g „ „ = 53,3 mg P in der Gesamtlösung.

Nunmehr wurde der Reduktionswert dieser Lösung jodometrisch bestimmt unter der Voraussetzung, daß der gesamte Phosphor als phosphorige Säure vorliegt. Die beiden ersten Bestimmungen wurden in der Weise durchgeführt, daß je 25 ccm der salzsauren Lösung zunächst bis fast zur Trockne eingedampft wurden. Dann wurde mit 4 ccm 10%-iger Salzsäure versetzt und mit möglichst wenig Wasser in einem Bombenrohr gespült. Nach Zusatz von je 7,75 ccm $\frac{1}{10}$ n Jodlösung wurden die Bombenrohre geschlossen. Die verwendeten Bombenrohre wurden durch eingeschliffene Stopfen verschlossen. Bombenrohre und Stopfen trugen je 2 Glashaken, die es ermöglichten mit Draht den Stopfen druckfest mit dem Bombenrohr zu verbinden. Die verschlossenen Bombenrohre wurden nunmehr $1\frac{1}{2}$ Stunden im kochenden Wasser erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der Inhalt des Bombenrohres in einen Erlenmeyer gespült und das überschüssige Jod mit $\frac{1}{10}$ n Natriumthiosulfatlösung zurücktitriert.

Zurücktitriert 1. 4,21 ccm $\frac{1}{10}$ n $Na_2S_2O_3$
2. 4,26 ccm $\frac{1}{10}$ n $Na_2S_2O_3$

Für die Oxydation der H_3PO_3 zu H_3PO_4 verbraucht:

1. 3,36 ccm $\frac{1}{10}$ n J = 52,0 mg P
2. 3,31 ccm $\frac{1}{10}$ n J = 51,4 mg P

Der gefundene Wert bleibt — allerdings sehr wenig — hinter dem des gravimetrisch gefundenen Gesamtphosphors zurück (53,4 mg P). Es war möglich, daß beim Eindampfen der salzsauren Lösung an der Luft eine geringe Oxydation der phosphorigen Säure durch Luftsauerstoff stattgefunden hatte. Es wurden daher in zwei weiteren Versuchen je 25 ccm der salzsauren Lösung ohne vorheriges Eindampfen

zusammen mit 7,75 ccm $\frac{1}{10}$ n J-Lösung in sonst völlig gleicher Weise im Bombenrohr erhitzt.

Verbrauch an $\frac{1}{10}$ n J = 3,45 ccm = 53,6 mg P
3,41 ccm = 52,9 mg P.

Der Versuch beweist, daß der gesamte Phosphor, der in der salzsauren Lösung vorhanden ist, in Form von phosphoriger Säure vorliegt.

Bei diesem letzten Versuch ist allerdings merkwürdig, daß in der salzsauren Lösung nur 53,4 mg Phosphor sowohl gravimetrisch wie jodometrisch gefunden wurden. Denn aus der Analyse des angewandten Präparates errechnen sich für die Einwage 60,9 mg Phosphor. Eine Erklärung für diesen von den drei vorhergehenden Versuchen abweichenden Befund kann nicht gegeben werden. Es bleibt als einzige Möglichkeit, daß bei diesem Versuch wesentlich mehr Phosphor als Phosphorwasserstoff entwichen ist, als bei den drei vorhergehenden. Vielleicht mag es daran liegen, daß für diesen Versuch das Rohprodukt Verwendung fand und nicht das reine Phosphid Ni_2P.

Der Befund, daß der gesamte Phosphor als phosphorige Säure in Lösung geht, wurde durch einen Parallelversuch bestätigt.

Gesamtphosphor gravimetrisch gefunden: 54,1 mg P, jodometrisch: 51,8 mg P. Die Differenz erklärt sich in diesem Falle wohl dadurch, daß die salzsaure Lösung 2 Tage gestanden hatte, bevor die jodometrische Bestimmung durchdurchgeführt wurde. In dieser Zeit wurde wohl ein kleiner Teil der phosphorigen Säure durch den Sauerstoff der Luft in Phosphorsäure übergeführt.

In einigen weiteren Versuchen wurde nunmehr die Richtigkeit der oben angegebenen Gleichung über die Einwirkung der Salzsäure auf die dargestellten Nickelphosphide in der Weise quantitativ geprüft, daß der entwickelte Wasserstoff bestimmt wurde. Die Apparatur für diese Versuche sei nachfolgend kurz beschrieben:

Als Zersetzungsgefäß diente ein Kölbchen von 50 ccm Inhalt mit langem Hals. Dieses war durch einen eingeschliffenen Stopfen, durch den ein Tropftrichter geführt war, verschlossen und mit einem Einleitungsrohr für CO_2 ver-

sehen. Das seitlich angebrachte Gasentbindungsrohr war mit dem Rohr eines kleinen Rückflußkühlers verblasen. Das obere Ende des kleinen Kugelkühlers wurde knieförmig nach unten geführt. Das Rohr endete in einem Schliff, an dem ein System von drei Peligotröhren sich anschloß, die miteinander verblasen waren. Die letzte Peligotröhre führte unmittelbar zu den mit 50%iger Kalilauge beschickten Azotometer. Diese Verbindung bestand aus Druckschlauch.

Zur Durchführung der Bestimmung wurde eine abgewogene Menge der Substanz in das Kölbchen gebracht und daraufhin wurde die ganze Apparatur mittels des CO_2-Einleitungsrohres mit einem Kipp'schen Apparat, der luftfreie Kohlensäure lieferte, verbunden. Nunmehr wurde solange mit Kohlensäure durchgespült bis die Prüfung im Azotometer die völlige Luftfreiheit der Apparatur erwies. Darauf wurden aus dem Tropftrichter nach Öffnung des Hahnes 25 ccm 20%iger Salzsäure mittels Kohlensäure in das Zersetzungskölbchen hineingedrückt, und der Hahn sofort wieder geschlossen. Das Zersetzungskölbchen wurde daraufhin mit kleiner Flamme langsam bis zum Sieden erhitzt unter ständigem Durchleiten von CO_2. Die Auflösung ging anfänglich ziemlich rasch vonstatten, gegen Ende jedoch nur noch sehr träge. Deshalb wurden gegen Ende jeder Auflösung nochmals 10—20 ccm Salzsäure in der oben beschriebenen Weise in das Kölbchen gedrückt. Zur völligen Auflösung waren etwa 6—7 Stunden notwendig. Das verwendete Azotometer trug oben eine Kugel mit 75 ccm Inhalt, sodaß Gasmengen zwischen 75 und 100 ccm genau abgelesen werden konnten.

Die Apparatur wurde zunächst in zwei Versuchen durch Bestimmung des bei der Auflösung von Zinn in Salzsäure entstehenden Wasserstoffs geprüft (Sn pro analysi von E. Merck, Darmstadt). Die Versuchsdauer betrug 7 Stunden in Analogie mit den Zersetzungsversuchen, obwohl das Zinn schon wesentlich früher völlig gelöst war.

I. 0,4322 g Sn ergaben 83,11 ccm H_2 (red.) ber. 81,56 ccm H_2
II. 0,4381 g Sn „ 83,72 ccm H_2 „ „ 82,67 ccm H_2

Zuviel gefunden:

I. 1,87%
II. 1,25%.

Für die Berechnung des theoretisch zu erwartenden Wasserstoffs wurde das normale Molvolumen mit 22,4151 zu grunde gelegt (vgl. A. Berliner, Lehrbuch der Physik, 4. Auflage, 1928, S. 334).

Wie man sieht, findet man im Durchschnitt 1,5% Wasserstoff mehr als berechnet. Dies ist vor allem wohl eine Folge der langen Versuchsdauer, während der etwas Luft durch die Gummiverbindungen hindurchdiffundieren kann. Schließlich mag auch eine kleine Menge des überschüssigen Gases aus dem Kipp'schen Apparat stammen, da während der ganzen 7 Stunden ständig langsam Kohlensäure durchgeleitet wurde.

Bei den Versuchen mit Nickelphosphiden wurden auf Grund dieser Apparaturprüfung von den gefundenen ccm Wasserstoff stets 1,5% in Abzug gebracht.

Es wurden zunächst zwei Versuche mit Ni_2P durchgeführt und zwar mit dem durch Kochen mit alkoholischer Salzsäure hergestellten hochprozentigen Produkt. Die Analyse des Präparates ergab 76,79% Ni, 20,59% P und 0,4 H_2O, zusammen 97,78%.

Einwage I 0,1936 g entwickelte H_2 97,34 ccm
„ II 0,1440 g „ H_2 71,31 ccm

Berechnung des nach der Gleichung:

$$2\,Ni_2P + 8\,HCl + 6\,H_2O = 4\,NiCl_2 + 2\,H_3PO_3 + 7\,H_2$$

geforderten Wasserstoffs.

In der Einwage enthalten:

I. 148,7 mg Ni = 56,80 ccm H_2
39,9 mg P = 43,18 ccm H_2
99,98 ccm H_2

II. 110,6 mg Ni = 42,24 ccm H_2
29,7 mg P = 32,12 ccm H_2
74,36 ccm H_2

I. H_2 berechnet — H_2 gefunden = 2,64 ccm
II. H_2 „ — H_2 „ = 3,05 ccm

Der Versuch beweist die Richtigkeit der obenstehenden Gleichung für die Auflösung von Ni_2P in Salzsäure, zumal

der quantitative Nachweis des Phosphors als phosphorige Säure im vorhergehenden schon geführt wurde. Eine gewisse Erklärung bedarf nur die kleine Differenz zwischen den berechneten und dem gefundenen Wert. Man ersieht aus der Analyse der Substanz, daß diese, wenn auch wenig, Sauerstoff enthalten muß, also etwas oxydiert ist. Für jedes ganze Atom Sauerstoff, das mit dem Nickelphosphid reagiert hat, entsteht bei der Menge des entwickelten Wasserstoffs ein Minus von 1 Mol H_2. Man kann auch umgekehrt aus der Differenz zwischen gefundenem und berechnetem Wasserstoff auf den Sauerstoffgehalt der Substanz umrechnen. Es entsprechen bei I 2,64 ccm H_2 zu wenig gefunden 1,88 mg Sauerstoff in der Einwage oder einem Gehalt von 0,97% Sauerstoff im verwendeten Ni_2P. Entsprechend sind bei II 3,05 ccm Wasserstoff gleich 2,39 mg Sauerstoff = 1,66%. Die Übereinstimmung zwischen den beiden Versuchen I und II ist in Anbetracht der sehr kleinen Mengen Sauerstoff, um die es sich handelt, hinreichend, zumal in die kleine Differenz an Kubikzentimetern der Fehler beim Gesamtwasserstoff vollständig eingeht. Im Mittel ergäbe sich also ein Sauerstoffgehalt von 1,3%, während nach der Gesamtanalyse zu 100% noch 2,2% fehlen. Dieser Befund ist nicht unwichtig. Die Differenz zwischen 2,2 und 1,3% Sauerstoff ist wohl mit Sicherheit darauf zurückzuführen, daß der Wasserwert zu niedrig ist. Es hatte sich nämlich bei den Entwässerungsversuchen stets ergeben, daß man erst bei ziemlich hoher Temperatur (400°) eine vollständige Entwässerung erreicht. Es ist nun sehr wahrscheinlich, daß bei dieser Temperatur das Wasser wenigstens teilweise mit dem Phosphid reagiert und zwar unter Entwicklung von Wasserstoff, während der Sauerstoff des Wassers im Präparat zurückbleibt. Ist diese Annahme richtig, so folgt daraus, daß die gefundenen Werte für den Wassergehalt stets zu niedrig sind. Die Differenz zwischen dem berechneten und gefundenen Wasserstoff ist aber viel zu klein um eine andere Gleichung für die Auflösung des Ni_2P in Salzsäure zu ermöglichen.

Zwei weitere Versuche wurden mit dem Rohprodukt XI a angesetzt. Analyse 85,80% Ni, 12,17% P, 0,52% H_2O, zusammen 98,49%.

Einwage I 0,2118 g entwickelte H_2 : 94,31 ccm
„ II 0,2042 g „ H_2 : 90,96 ccm.
Berechnet: H_2 I. 181,7 mg Ni = 69,41 ccm H_2
25,7 mg P = 27,84 ccm H_2
97,25 ccm H_2
II. 175,2 mg Ni = 66,92 ccm H_2
24,8 mg P = 26,89 ccm H_2
93,81 ccm H_2

zu wenig gefunden H_2:

I. 3,06 ccm = 2,18 mg O_2 = 1,03% O_2
II. 2,85 ccm = 2,04 mg O_2 = 1,0 % O_2

Die beiden Versuche stimmen ausgezeichnet überein, erweisen die Richtigkeit der Zersetzungsgleichung für das Rohprodukt und lassen für dieses einen Gehalt von 1% Sauerstoff errechnen, sodaß zu 100% nur noch 0,5% fehlen.

Wie schon früher beschrieben, nimmt der Sauerstoffgehalt der Präparate beim Aufkochen ganz beträchtlich zu. Stellt man z. B. aus dem Rohprodukt durch Auskochen mit Essigsäure Ni_5P_2 dar, so erhält man stets recht genau das Verhältnis Ni : P = 1 : 0,4, dagegen ist die Summe der Prozente Ni + P ziemlich schwankend. Dieser Rest verteilt sich auf Wasser und Sauerstoff. In zwei Parallelversuchen wurden an einem Ni_5P_2-Präparat mit möglichst niederem Gehalt von Ni + P aus der Differenz des theoretisch berechneten und des bei der Salzsäurezersetzung gefundenen Wasserstoffs der Sauerstoffgehalt bestimmt. Die Berechtigung dieser Methode ergibt sich aus den vorhergehenden Versuchen. Bei der Auflösung verblieb jeweils ein kleiner unlöslicher Rückstand von 1,2 bezw. 1,4 mg, der von der Einwage abgezogen wurde.

Analyse des Ni_5P_2-Präparates:

0,4602 g zu 100 ccm gelöst davon für jede Bestimmung 20 ccm verwendet.

Gefunden: 0,3194 g $NiC_8H_{14}N_4O_4$ 70,50% Ni
0,3180 g „ 70,20% Ni
0,8488 g $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$ 15,25% P
0,8420 g „ „ 15,13% P

Mittelwert: Ni = 70,35%; P = 15,19%.
Verhältnis Ni : P = 1 : 0,408.
Ni + P = 85,54%.

Wasserbestimmung: 0,5216 g verloren bei 2 stündigem Erhitzen auf 400--450° im Hochvakuum 0,0342 g = 6,56% H_2O entsprechend 0,4078 g 0,0262 g = 6,43% H_2O.

Mittelwert: 6,50% H_2O.

Gesamtprozente: Ni + P + H_2O = 92,04%.

Daraus ergibt sich ein Sauerstoffgehalt von 7,96% O_2 für das verwendete Ni_5P_2-Präparat.

Bestimmung des entwickelten Wasserstoffs:

I. 0,2730 g Einwage = 94,69 ccm H_2
II. 0,2454 g „ = 84,32 ccm H_2

Berechnet: I. 0,1921 g Ni = 73,36 ccm H_2
0,0415 g P = 44,90 ccm H_2
118,26 ccm H_2

II. 0,1726 g Ni = 65,95 ccm H_2
0,0373 g P = 40,40 ccm H_2
106,35 ccm H_2

Zu wenig gefunden: H_2

I. 23,57 ccm = 16,8 mg O_2 = 6,16% O_2
II. 22,03 ccm = 15,72 mg O_2 = 6,41% O_2.

Im Präparat enthaltener Sauerstoff (Mittelwert): 6,29% O_2.

Nach der angegebenen Methode findet man also 6,29% O_2, während als Differenz aus der Analyse 7,96% O_2 sich errechnet. Die Ursache dieser Differenz ist mit Sicherheit wiederum in der Bestimmung des Wassergehaltes zu suchen und ist bereits weiter oben bei den Zersetzungsversuchen mit Ni_2P ausführlich diskutiert.

Zusammenfassend ergibt sich aus dieser ganzen Versuchsreihe, daß bei der Einwirkung von Salzsäure auf das Rohprodukt, Ni_2P oder Ni_5P_2 der vorhandene Phosphor als phosphorige Säure in Lösung geht unter Entwicklung der entsprechenden Menge Wasserstoff. Das Nickel geht in Nickelchlorid über und liefert ebenfalls die äquivalente Menge Wasserstoff. Man kann umgekehrt die Methode auch zur Bestimmung des Sauerstoffgehaltes der Präparate verwenden.

Theoretische Schlußfolgerungen.

Es liegt nahe, die Entstehung der bei der Einwirkung von Hypophosphit auf Nickel- und Kobaltsalze gebildeten Phosphide durch die intermediäre Bildung von Phosphorwasserstoff zu erklären. Darnach würde eine Zersetzung des Hypophosphits in Phosphorwasserstoff und phosphorige Säure bei der Reaktion eintreten. Damit stimmt überein, daß im Filtrat des Reaktionsproduktes phosphorige Säure in großer Menge nachweisbar ist, Phosphorsäure dagegen nur in Spuren. Trotzdem ist diese Erklärung nicht stichhaltig. Man bemerkt bei der Reaktion selbst, trotz der Anwendung großer Mengen Hypophosphit niemals auch nur den geringsten Geruch nach Phosphorwasserstoff. Ebenso liefern die entstehenden Phosphide bei der Einwirkung von Säuren höchstens Spuren von Phosphorwasserstoff, meistens ist auch dabei überhaupt kein Phosphorwasserstoff nachweisbar. Daher kann das Reaktionsprodukt auch nicht als Phosphid im Sinne eines Derivates des Phosphorwasserstoffs angesprochen werden. Somit bleibt nur übrig die entstehenden Phosphide zu der Gruppe von Metallphosphiden zuzuordnen, die als intermetallische Verbindungen anzusehen sind. Für den Reduktionsvorgang selbst ergibt sich aus dieser Betrachtungsweise, daß Metalle und Phosphor bei der Reduktion in elementarer Form entstehen, dann aber sofort eine intermetallische Verbindung eingehen. Für diese intermetallischen Verbindungen ist charakteristisch, daß die Bildung einer solchen sogenannten Verbindung nicht durch normale Valenzbetätigung zustande kommt, vielmehr sind diese Verbindungen als Kombinationen von Elementen anzusehen ohne gegenseitigen Elektronenaustausch. Sie sind daher von der Wertigkeit der Metalle weitgehend unabhängig.

Im vorliegenden Falle wird diese Betrachtungsweise noch besonders durch die Tatsache gestützt, daß bei der alkalischen Reduktion neben Phosphid auch Metall entsteht. Um dem Verständnis des Reaktionsverlaufs näher zu kommen kann man die Entstehung von elementarem Metall und Phosphor getrennt betrachten. Die Reaktionsgleichung für die Reduktion eines Nickelsalzes zu Nickel ist ohne weiteres klar und steht in Parallele mit der Reduktion von anderen Salzen edlerer Metalle z. B. Ag, Cu, Bi. Die Gleichung lautet: $NiO + H_3PO_2 = Ni + H_3PO_3$.

Anders liegen die Verhältnisse beim Phosphor. Als einzige Erklärung bleibt hier die Annahme einer Disproportionierung des Hypophosphits in Phosphor und phosphorige Säure nach der Gleichung:

$$3H_3PO_2 = H_3PO_3 + 2P + 3H_2O.$$

Zweifellos handelt es sich bei diesem Reduktionsvorgang um eine gekuppelte Reaktion, insofern diese Disproportionierung des Hypophosphits nur eintritt, wenn gleichzeitig infolge der Gegenwart eines Nickel- oder Kobaltsalzes metallisches Nickel oder Kobalt gebildet wird. Der entstehende Phosphor wird also sofort durch das gleichzeitig entstehende Metall gebunden.

Diese Auffassung des Reaktionsverlaufs führt zwangsläufig dazu das Reaktionsprodukt als eine intermetallische Verbindung anzusehen und es wäre daher richtiger nicht vom Phosphid zu sprechen, sondern das entstehende Reduktionsprodukt als Phosphornickel oder Phosphorkobalt zu bezeichnen. Im bestem Einklang damit befindet sich das experimentelle Ergebnis der Auflösung in Säuren z. B. bei Ni_2P nach der Gleichung: $Ni_2P + 4HCl + 3H_2O = 2NiCl_2 + H_3PO_3 + 3\frac{1}{2}H_2$. Eine solche Reaktionsgleichung ist für ein normales Phosphid undenkbar. Der Reaktionsverlauf der Auflösung nach dieser Gleichung beweist, daß Nickel und Phosphor in dem Reaktionsprodukt elementar vorliegen, jedenfalls keine Valenzen gegeneinander betätigen, bei denen ein Elektronenaustausch stattfindet im Sinne der Kossel'schen Theorie.

Zusammenfassung.

I. Bei der Einwirkung von Hypophosphit auf Nickel- und Kobaltsalze entsteht in alkalischer Lösung ein Gemenge von Metall und Phosphiden, in saurer Lösung nur ein Gemenge verschiedener Phosphide.

II. Bei der Einwirkung von Hypophosphit auf die komplexen Cyanide von Nickel und Kobalt gelingt die Reduktion nicht. Im Falle des Nickel geht sie bis zur einwertigen Stufe.

III. Das Gemisch der Phosphide enthält nach dem Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur mehr oder weniger Wasser und Sauerstoff.

IV. Durch Einwirkung von Salzsäure auf das Gemisch der Nickelphosphide läßt sich die reine Verbindung Ni_2P isolieren.

V. Durch Einwirkung von Essigsäure läßt sich analog die Verbindung Ni_5P_2 isolieren.

VI. Durch Einwirkung von Salzsäure auf Ni_5P_2 erhält man Ni_2P.

VII. Bei der Einwirkung von Säuren auf das Nickelreaktionsprodukt nimmt der Gehalt an Sauerstoff im Rückstand beträchtlich zu. Der aufgenommene Sauerstoff stammt aus einer Zersetzung des Wassers. Zu fast sauerstoffreien Präparaten von Ni_2P und Ni_5P_2 gelangt man daher durch Verwendung von alkoholischer Salzsäure bezw. wasserfreier Essigsäure.

VIII. Die Auflösung von Ni_2P und Ni_5P_2 in verdünnter Salzsäure erfolgt nach der Gleichung:

I. $Ni_2P + 4HCl + 3H_2O = 2NiCl_2 + H_3PO_3 + 3\frac{1}{2}H_2$
II. $Ni_5P_2 + 10HCl + 6H_2O = 5NiCl_2 + 2H_3PO_3 + 8H_2$.

Phosphorwasserstoff entsteht bei der Auflösung nicht.

IX. Die entstehenden Nickelphosphorverbindungen sind nicht als wahre Phosphide d. h. Derivate des Phosphorwasserstoffs anzusehen, sondern sie gehören zur Gruppe der intermetallischen Verbindungen.

Die vorliegende Arbeit wurde im Chemischen Institut der Universität Erlangen unter der Anleitung des Herrn Privatdozenten Dr. R. Scholder ausgeführt. Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem verehrten Lehrer, Herrn Privatdozenten Dr. R. Scholder, für das bewiesene Wohlwollen und die weitgehende Unterstützung in jeder Hinsicht, die er mir im Verlaufe dieser Arbeit zuteil werden ließ, herzlich zu danken.

Lebenslauf.

Ich, Heinrich Heckel, wurde am 3. Januar 1901 zu Naila in Oberfranken als Sohn des Brauereibesitzers Heinrich Heckel und seiner Ehefrau Lina, geb. Gahn, geboren. Ich besuchte das Progymnasium in Pasing, das Alte Gymnasium in Regensburg und das Theresien-Gymnasium in München, an dem ich 1920 das Abiturium bestand. Ich studierte Chemie an den Universitäten Würzburg, München und Halle a. S. vom Wintersemester 1920 bis zum Sommersemester 1922. Vom 1. September 1922 bis zum 1. Mai 1925 war ich im Kokereilaboratorium der Gewerkschaft Oespel der Essener Steinkohlenbergwerke in Kley bei Dortmund tätig. Seit dem Sommersemester 1925 setzte ich mein Studium an der Universität Erlangen fort. Ich bestand im Juni 1926 das erste Verbandsexamen, im Januar 1928 das zweite Verbandsexamen. Seit dem letztgenannten Zeitpunkt arbeitete ich an meiner Doktorarbeit.

Ich besitze die bayerische Staatsangehörigkeit.